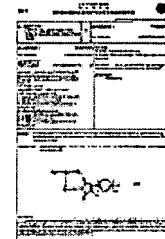


WO0006543A1: NOVEL DIAMINO COMPOUNDS, POLYAMIC ACID, POLYIMIDE, LIQUID-CRYSTAL ALIGNMENT FILM MADE FROM FILM OF THE POLYIMIDE, AND LIQUID-CRYSTAL DISPLAY ELEMENT CONTAINING THE ALIGNMENT FILM [French]

Derwent Diamino compounds with photosensitive groups in side-chain for preparing polyamidic acid, polyimide as well as in fabricating liquid-crystal alignment film and display elements applicable e.g. in word-processors [Derwent Record]

Country: WO World Intellectual Property Organization (WIPO)
Kind: A1 Publ.of the Int.Appl. with Int.search report

Inventor: KATO, Takashi; 6358-1, Goi, Ichihara-shi, Chiba 290-0056, Japan
OTSUKA, Nobuyuki; 10-1, Otsutomo-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-0024, Japan
MURATA, Shizuo; 545-9, Shiizu, Ichihara-shi, Chiba 299-0118, Japan
SATO, Hideo; 8-10, Nojima-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-0025, Japan



High Resolution

Low Resolution

72 pages

Assignee: CHISSO CORPORATION, 6-32, Nakanoshima 3-chome, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 530-0005, Japan
Corporate Tree data: Chisso Corp (CHISSO); News, Profiles, Stocks and More about this company

Published / 2000-02-10 / 1999-07-23

Filed:

Application WO1999JP0003948

Number:

IPC Code: Advanced: C07D 207/452; C09K 19/42; C09K 19/46;
G02F 1/1337;
Core: C07D 207/00; more...
IPC-7: C07D 207/444; C07D 319/06; C08G 73/06;
C08G 73/10; C09K 19/34; C09K 19/42; G02F 1/1337;

ECLA Code: C07D207/44D1B; C09K19/42; C09K19/46;

Priority 1998-07-29 JP1998000228710

Number:

Abstract: Diamino compounds represented by general formula (1); a polyamic acid and a polyimide both obtained from any of the diamino compounds; and an alignment film made from the polyimide. The alignment film is obtained by irradiating a film of the polyimide with polarized ultraviolet. (In general formula (1), G1 represents a C2-20 trivalent organic group; G2 independently represents a single bond, -COO-, -NHCO-, -O-, -S-, etc.; G3 represents a single bond or C1-20 alkylene; X and Y each independently represents hydrogen, fluorine, cyano, C1-12 alkyl, C3-8 cycloalkyl, etc.; and m is an integer of 0 to 3). [French] [Japanese]

§ Attorney: TAKAGI, ChiyoShi ;

Agent or

Firm:

§ INPADOC: Show legal status actions

Get Now: [Family Legal](#)

Legal Status: Status Report

§ Designated: CN JP KR US, European patent: AT BE CH CY DE DK

Country: ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

§ Family: Show 5 known family members

§ Other: CHEMABS 132(12)158993E CHEMABS 132(12)158993E

Abstract Info: DERABS C2000-195237 DERABS C2000-195237

PCT

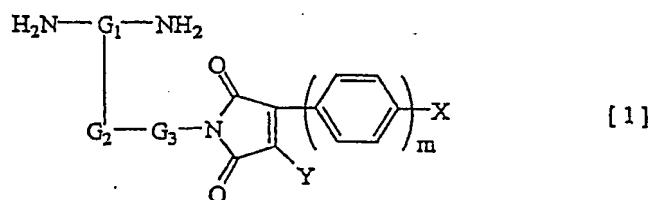
世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C07D 207/444, G02F 1/1337, C08G 73/06, 73/10, C09K 19/34, 19/42 // C07D 319/06		A1	(11) 国際公開番号 WO00/06543
			(43) 国際公開日 2000年2月10日(10.02.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03948			(74) 代理人 高木千嘉, 外(TAKAGI, Chiyo et al.) 〒102-0083 東京都千代田区麹町一丁目10番地 麹町広洋ビル Tokyo, (JP)
(22) 国際出願日 1999年7月23日(23.07.99)			
(30) 優先権データ 特願平10/228710 1998年7月29日(29.07.98) JP			(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) チッソ株式会社(CHISSO CORPORATION)[JP/JP] 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka, (JP)			添付公開書類 国際調査報告書
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 加藤 隆(KATO, Takashi)[JP/JP] 〒290-0056 千葉県市原市五井6358番1号 Chiba, (JP) 大塚信之(OTSUKA, Nobuyuki)[JP/JP] 〒236-0024 神奈川県横浜市金沢区乙舳町10番1号 Kanagawa, (JP) 村田鎮男(MURATA, Shizuo)[JP/JP] 〒299-0118 千葉県市原市椎津545番地9 Chiba, (JP) 佐藤英雄(SATO, Hideo)[JP/JP] 〒236-0025 神奈川県横浜市金沢区野島町8番10号 Kanagawa, (JP)			
(54) Title: NOVEL DIAMINO COMPOUNDS, POLYAMIC ACID, POLYIMIDE, LIQUID-CRYSTAL ALIGNMENT FILM MADE FROM FILM OF THE POLYIMIDE, AND LIQUID-CRYSTAL DISPLAY ELEMENT CONTAINING THE ALIGNMENT FILM			
(54)発明の名称 新規なジアミノ化合物、ポリアミド酸、ポリイミド、該ポリイミド膜を用いた液晶配向膜、および該配向膜を用いた液晶表示素子			
<p style="text-align: right;">(1)</p>			
(57) Abstract Diamino compounds represented by general formula (1); a polyamic acid and a polyimide both obtained from any of the diamino compounds; and an alignment film made from the polyimide. The alignment film is obtained by irradiating a film of the polyimide with polarized ultraviolet. (In general formula (1), G ₁ represents a C ₂₋₂₀ trivalent organic group; G ₂ independently represents a single bond, -COO-, -NHCO-, -O-, -S-, etc.; G ₃ represents a single bond or C ₁₋₂₀ alkylene; X and Y each independently represents hydrogen, fluorine, cyano, C ₁₋₁₂ alkyl, C ₃₋₈ cycloalkyl, etc.; and m is an integer of 0 to 3).			

(57)要約

下記一般式(1)で表されるジアミノ化合物、そのジアミノ化合物を用いたポリアミド酸及びポリイミド、そのポリイミドを用いた配向膜、その配向膜を用いた液晶表示素子である。その配向膜はポリイミド膜に偏光紫外線を照射することにより得られる。



(但し、一般式(1)において、G₁は炭素数2～20の3価の有機基を、G₂は独立に単結合、-COO-、-NHCO-、-O-、-S-等の基を、G₃は単結合または炭素数1～20のアルキレン基を、X及びYはそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～8のシクロアルキル基等の基を、mは0～3の整数を表す。)

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スードン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バレバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルク	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジ兰
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドバ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	マリ	TT	トリニダッド・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	モラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	イスランド	NL	ニジェール	VN	ヴィエトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	オランダ	YE	ユーロースラビア
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国		ルーマニア		

明細書

新規なジアミノ化合物、ポリアミド酸、ポリイミド、該ポリイミド膜を用いた液晶配向膜、および該配向膜を用いた液晶表示素子

5

技術分野

本発明は、感光基を側鎖に有するジアミノ化合物、ポリアミド酸、および光架橋性ポリイミド、それを用いた液晶配向膜、該配向膜を用いた液晶表示素子に関する。

10

背景技術

近年、ワープロやノートパソコン等に用いられるディスプレイにおいては、より軽量で、薄く、低消費電力であることが求められているが、これらの要件を満たすフラットディスプレイとして、優れた液晶表示素子の出現が期待されている。

15

液晶表示素子には、液晶分子を一定方向に配向させるため、所定のプレチルト角が設定された液晶配向膜が設けられている。これらの配向膜を製造するには、基板上に成膜されたポリイミド等の高分子化合物薄膜を、レーヨン等の布で一方に擦るラビング処理や、二酸化ケイ素を斜方蒸着する方法等が知られている。

20

しかし、ラビング処理は簡便で安価な方法のため工業的に広く用いられるものの、発塵や静電気の発生といった問題を抱えている。

また、斜方蒸着を用いる方法にあっては、製造費用が高く、大型化するのは困難であった。

25

そこで、近年このような問題を解決すべく、光を用いて配向処理を行う方法が注目を集めている。この光配向法による配向膜の製造方法は、感光性高分子化合物の薄膜を基板上に形成し、偏光した紫外線やレーザー光を照射すると、照射する偏光と方向が一致する感光基のみが光化学反応し、配向膜上に異方性が生じて液晶分子が配向するものである。この方法によれば、基板上に塗布した薄膜に他の部材が接触しないので、静電気の発生や不純物の混入がない等の利点がある。

例えば、M. Schadt 等 Jpn. J. Appl. Phys., 31, 21
55 (1992) や登録特許第2608661号を始めとして、ポリビニルシン
ナメートおよびその誘導体への偏光照射による光二量化を用いた光配向膜がいく
つか開示されている。しかしこれらの配向膜は熱安定性、形状保持力が低く液晶
5 の配向が乱れやすい欠点があった。

一方高い感度を有する感光性基として、アリールマレイミド残基を側鎖に有す
るビニルポリマー類が特公昭51-13198号公報等に開示されているが、液
晶表示素子用配向膜への利用例はない。

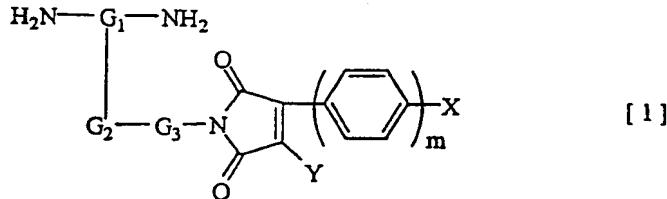
本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、 α 、 β 置換マレイミド残基を側鎖に有す
10 るポリイミドは、高感度で速やかに側鎖が光二量化し、かつ架橋後の膜は熱安定
性、形状保持力に優れており、良好な液晶配向性を示す事を見いだし本発明を完
成した。

発明の開示

15 すなわち本発明の構成は下記の通りである。

(1) 下記一般式 [1] で示されるジアミノ化合物。

20

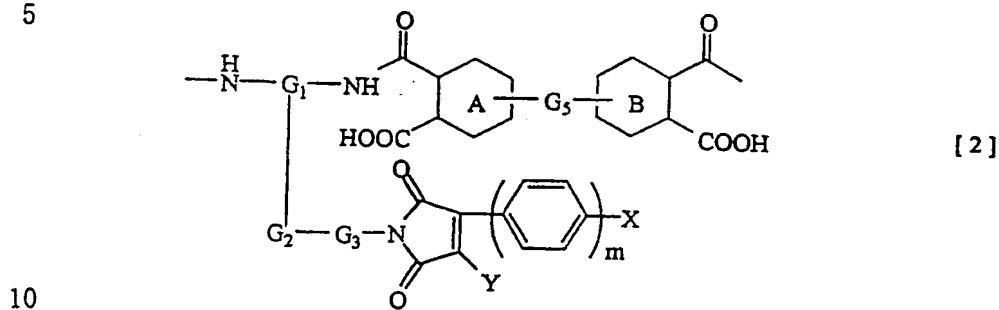


(但し、一般式 [1]において G_1 は炭素数2～20の3価の有機基、 G_2 は独立
に単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ 、
25 $-S-$ 、 $-CO-$ を示し、 G_3 は単結合または炭素数1～20のアルキレン基を示
す。 X および Y はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、
ニトロ基または炭素数1～12のアルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基若
しくはハロアルコキシ基、または炭素数3～8のシクロアルキル基、または炭素
数9～14のトランス-4-アルキルシクロヘキシル基を示し、 m は0～3の整

数を表す。)

(2) 下記一般式〔2〕で示される構造単位からなり、N-メチル-2-ピロリドン中、濃度0.5 g/dl、温度30±0.01°Cで測定された対数粘度数が0.1~5.0 dl/gであるポリアミド酸。

5



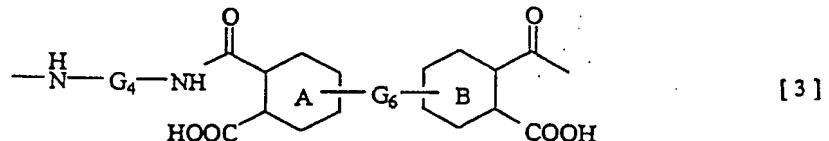
10

(但し、一般式〔2〕においてG₁、G₂、G₃、XおよびYは前述と同様、G₅は独立に、単結合、-CH₂-、-O-、-CO-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-結合である。各環AおよびBはそれぞれ独立にベンゼン環またはシクロヘキサン環を示す。)

15

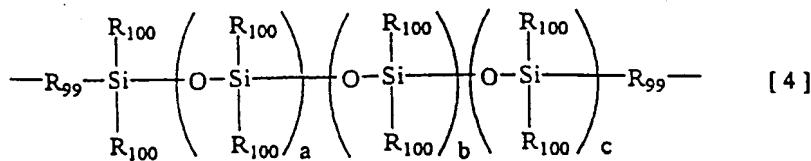
(3) 前記一般式〔2〕で示される構造単位、および一般式〔3〕で示される構造単位からなり、N-メチル-2-ピロリドン中、濃度0.5 g/dl、温度30±0.01°Cで測定された対数粘度数が0.1~5.0 dl/gであるポリアミド酸。

20



25

(但し、一般式〔3〕においてG₆は独立に、単結合、-CH₂-、-O-、-CO-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-結合であり、環AおよびBはそれぞれ独立にベンゼン環またはシクロヘキサン環を示し、G₄は炭素数2~36の2価の有機基、または一般式〔4〕



5 で表されるポリシロキサン基であり、一般式 [4]において、R₉₉は炭素数1～6のアルキレン基若しくはフェニレン基であり、R₁₀₀は独立に同一若しくは異なる炭素数1～3のアルキル基若しくはフェニル基であり、a、b、cは0又は正数であり、1≤a+b+c≤100の値を取る)。

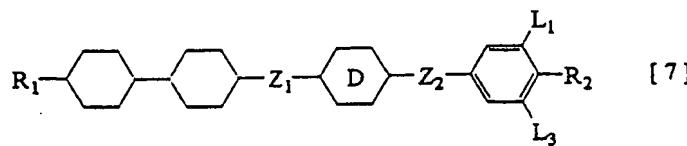
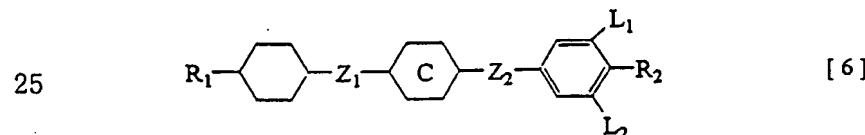
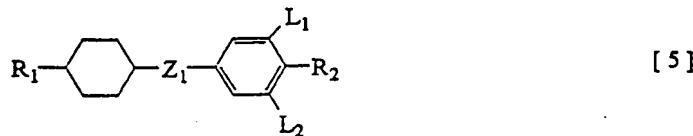
(4) (2) 若しくは(3)項に記載されたポリアミド酸をイミド化した後、偏光紫外線を照射することにより得られるポリイミド。

(5) (4)項に記載のポリイミドからなる薄膜を用いた、液晶表示素子用配向膜。

(6) (2)若しくは(3)項に記載のポリアミド酸をイミド化した後、偏光紫外線を照射し、ポリイミド側鎖の一部を光反応させることで得られる液晶表示素子用配向膜。

(7) (4)乃至(6)項に記載の液晶表示素子用配向膜を備えることを特徴とする液晶表示素子。

(8) (7)項に記載の液晶表示素子において、液晶組成物が一般式[5]、[6]および[7]からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶表示素子。

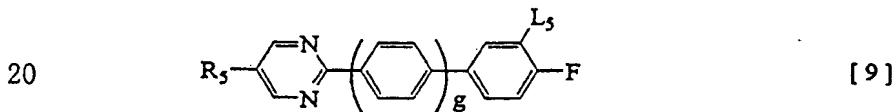
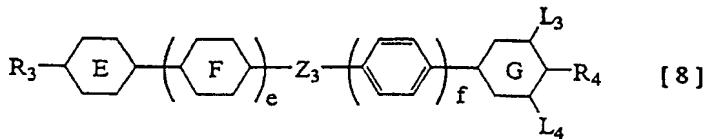


(式中、R₁は炭素数1～10のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は—O—または—CH=CH—で置換されていてもよく、また、この基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されてもよく；R₂はフッ素原子、塩素原子、—OCF₃、—OCF₂H、—CF₃、—CF₂H、—CFH₂、—OC

5 F₂CF₂Hまたは—OCF₂CFHCFC₃を示し；L₁およびL₂はそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子を示し；Z₁およびZ₂はそれぞれ独立して1, 2-エチレン、1, 4-ブチレン、—COO—、—CF₂O—、—OCF₂—、—CH=CH—または単結合を示し；環Cはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、1,

10 3-ジオキサン-2, 5-ジイルまたは水素原子がフッ素原子に置換されていてもよい1, 4-フェニレンを示し；環Dはトランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは水素原子がフッ素原子に置換されていてもよい1, 4-フェニレンを示す。)

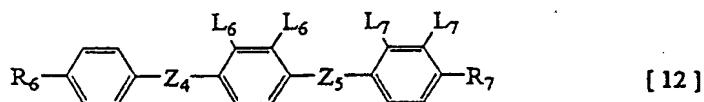
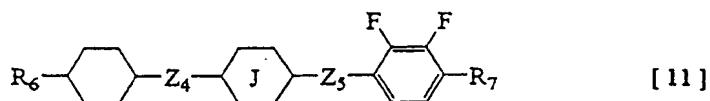
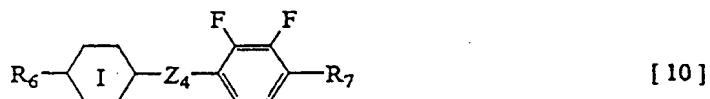
(9) (7) 項に記載の液晶表示素子において、液晶組成物が一般式〔8〕および〔9〕からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶表示素子。



(式中、R₃およびR₅はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は—O—または—CH=CH—で置換されていてもよく、また、この基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されてもよく；R₄は—CN基または—C≡C-CNを示し；環Eはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイルまたはピリミジン-2, 5-ジイルを示し；環Fはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、水素原子がフッ素原子に置換されていてもよい1, 4-フェニレン、

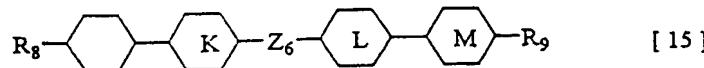
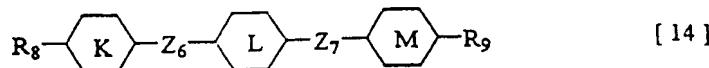
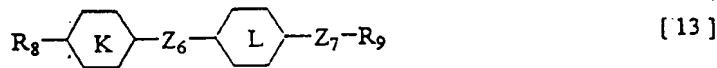
またはピリミジン 2, 5-ジイルを示し；環 G はトランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは 1, 4-フェニレンを示し；Z₃ は 1, 2-エチレン、-COO- または単結合を示し；L₃、L₄ および L₅ はそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子を示し；e、f および g はそれぞれ独立して 0 または 1 を示す。)

5 (10) (7) 項に記載の液晶表示素子において、液晶組成物が一般式 [10]、[11] および [12] からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも 1 種含有することを特徴とする液晶表示素子。



15 (式中、R₆ および R₇ はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は -O- または -CH=CH- で置換されていてもよく、また、この基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されてもよく；環 I および環 J はそれぞれ独立して、トランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは 1, 4-フェニレンを示し；L₆ および L₇ はそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子を示すが同時に水素原子を示すことはなく；Z₄ および Z₅ はそれぞれ独立して 1, 2-エチレン、-COO- または単結合を示す。)

20 (11) (7) 項に記載の液晶表示素子において、液晶組成物が前記一般式 [5]、[6] および [7] からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも 1 種含有し、第二成分として、一般式 [13]、[14] および [15] からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも 1 種含有することを特徴とする液晶表示素子。



5

(式中、 R_8 および R_9 はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置換されていてもよく、また、この基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されてもよく；環K、環Lおよび環Mはそれぞれ独立して、トランス-1, 4-シクロヘキシレン、ピリミジン2, 5-ジイルまたは水素原子がフッ素原子に置換されてもよい1, 4-フェニレンを示し； Z_6 および Z_7 はそれぞれ独立して1, 2-エチレン、 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 、 $-CH=CH-$ または単結合を示す。)

10 (12) (7)項に記載の液晶表示素子において、液晶組成物が前記一般式[8]および[9]からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第二成分として、前記一般式[13]、[14]および[15]からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶表示素子。

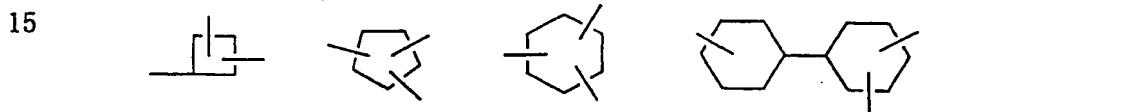
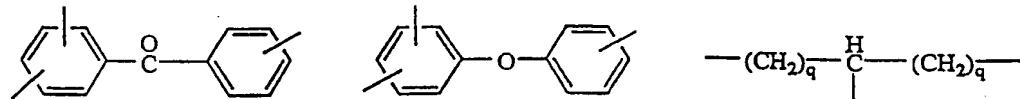
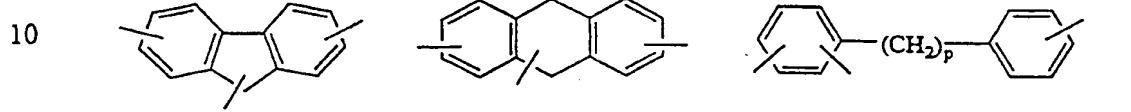
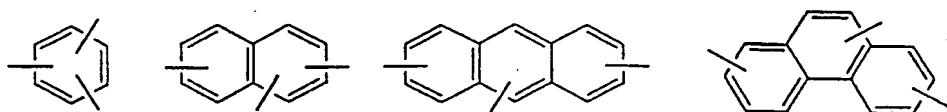
15 (13) (7)項に記載の液晶表示素子において、液晶組成物が前記一般式[10]、[11]および[12]からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第二成分として、前記一般式[13]、[14]および[15]からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶表示素子。

20 (14) (7)項に記載の液晶表示素子において、液晶組成物が前記一般式[5]、[6]および[7]からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第二成分として、前記一般式[8]および[9]からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第三成分として、前記一般式[13]、[14]および[15]からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶表示素子。

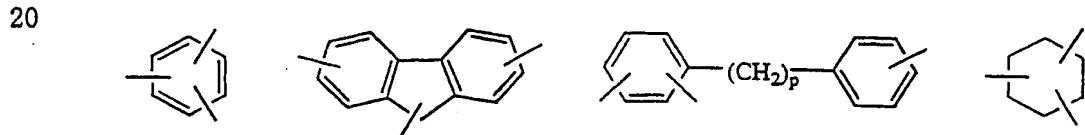
(15) (8) ~ (14) 項に記載の液晶表示素子において、液晶組成物に、さらに1種以上の光学活性化合物を含有することを特徴とする液晶表示素子。

本発明のジアミンは前記一般式(1)で表わされる。一般式(1)におけるG部分の構造としては、炭素数2~20の3価の有機基であれば特に限定されない。

5 いが、具体的に例示すると、



等が挙げられる（ただし、式中のpは0~10の整数、qは1~10の整数を示す）。この中で好ましくは、



であり、最も好ましくは、



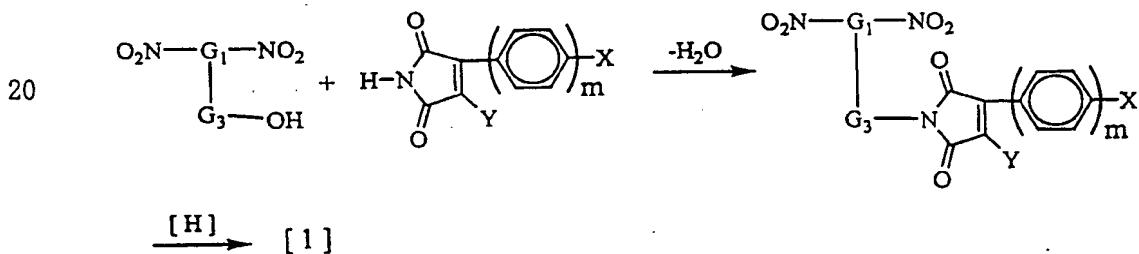
である。

本発明の一般式〔1〕で示されるジアミノ化合物は、ジアミン部分のG₁基が、連結基G₂を通じて感光性部分と結合している。したがってこの化合物の製造法は、ジアミン部と感光性基部の両者が互いに反応することのできる官能基を有していれば、それらを利用して反応を行い両者を連結することができる。もし有していないければ必要な官能基を導入した後、両者を反応させ連結することができる。

5 G₂の種類に促してこれらの連結反応を簡単に例示すると、エステル結合の場合はカルボキシル基と水酸基の脱水反応により、アミド結合はアミノ基とカルボキシル基の脱水反応により、エーテル結合の場合は、ナトリウムアルコラートとハロゲン化物との脱ナトリウム塩により、スルフィド結合の場合は、両者をハロゲン化アルキルとした後、硫化カリウムにより脱ハロゲンを行なうことにより、カルボニル結合の場合は、シアノ基とグリニヤル試薬を反応させた後、加水分解することにより、また単結合の場合には、アルコール類とα-アリールマレイミド類の脱水反応を行なう等の公知の方法により合成することができる。

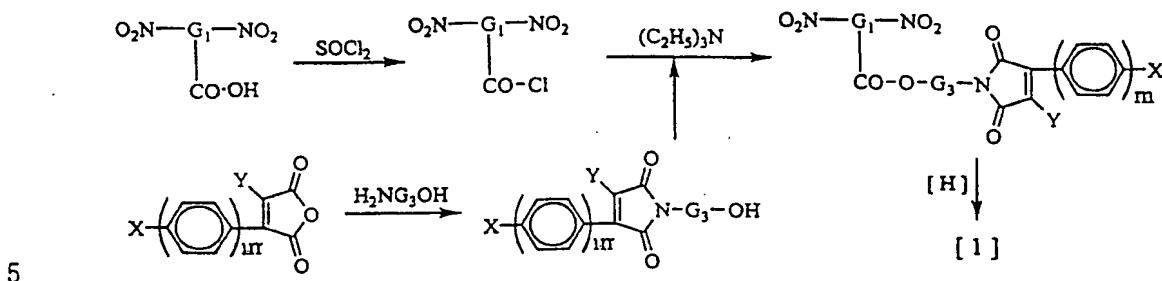
10

ジアミノ化合物の製造法の具体例としては、G₂が単結合の場合は、ジニトロアルコール類とアリールマレイミドを、例えば光延反応のような脱水反応によって得られる、ジニトロアルキレン-α-アリールマレイミドのニトロ基を、スズや鉄等の金属と濃塩酸で還元し、ジアミノ体とする方法で製造できる。これは以下の反応式で示される。



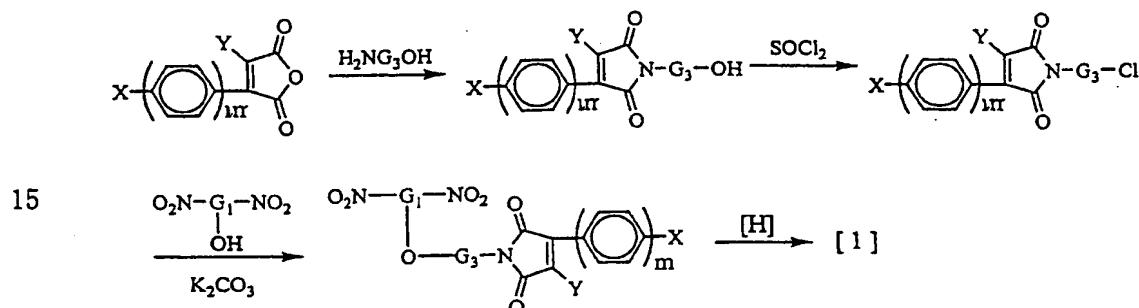
また、G₂がエステル結合の場合は、ジニトロカルボン酸を塩化チオニルや五塩化リンで酸クロリドを合成する。一方、アリールマレイン酸無水物とアミノアルコール類の反応で、ヒドロキシアルキル-α-アリールマレイミドを合成する。そして、両者をトリエチルアミンやピリジン等の塩基存在下縮合し、ジニトロエステル体とした後、同様にニトロ基を還元して製造できる。反応式を以下に示す。

10



5

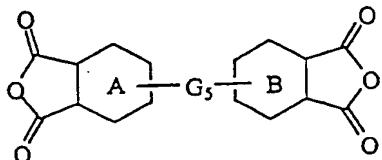
G_3 がエーテル結合の場合は、アリールマレイン酸無水物とアミノアルコール類の反応で、ヒドロキシアルキル- α -アリールマレイミドを合成する。この化合物の水酸基を塩化チオニル、三塩化リン等でハロゲン化し、ハロアルキル- α -アリールマレイミドとする。これを、炭酸カリウム、水素化ナトリウム等の塩基存在下、ジニトロアルコールまたはフェノールと反応して得られた、ジニトロエーテルを還元して製造できる。反応式で示すと以下の通りである。



上述した連結基 G_2 の中でより好ましいのは、単結合、エステル結合、エーテル結合であり、特に好ましいのは単結合である。

この様にして合成した側鎖に α 、 β 置換マレイミド残基を持つジアミノ化合物を、マレイミド残基を保持したまま、一般式 [16] で示されるテトラカルボン酸二無水物との重合反応を行うことにより一般式 [2] で示される構造単位からなる、側鎖に α 、 β 置換マレイミド残基を有するポリアミド酸溶液を得ることができる。

25



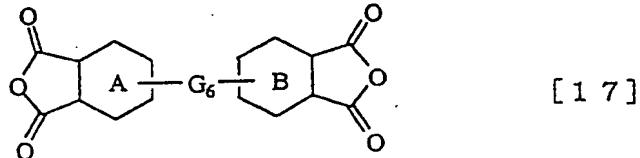
[16]

ここで G_5 、環 A 及び環 B は既述の通りである。このポリアミド酸を加熱または

化学的に脱水する等の公知の方法でイミド化した後偏光紫外線照射することにより本発明のポリイミドを得ることができる。偏光紫外線照射によって紫外線の照射された部分のマレイミド残基が重合し、ラビング処理をすることなく配向膜として使用することができる。 本発明の液晶表示素子用配向膜は、側鎖に α 、 β 置換マレイミド残基を有する本発明のポリアミド酸の溶液を基板に塗布し、加熱等によりイミド化した後、偏光紫外線を照射して膜表面に異方性を付与することで製造される。

また本発明の別の態様として、構造単位 [2] と [3] からなるポリアミド酸を挙げることができる。これらの化合物は一般式 [1] で示されるジアミノ化合物に、更に、後述するような他のジアミンを加えてジアミン成分とし、これらのジアミン成分と一般式 [17] で示されるテトラカルボン酸二無水物を、上述したように反応させることにより、ポリアミド酸、更にポリイミドを得ることができる。

15



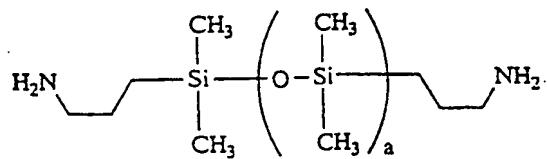
ここで G_6 、環A及び環Bは既述の通りである。

20 G_4 を与える炭素数2～36の2価の有機基となるジアミンとしては以下の化合物を挙げることができるがこれらのジアミンには特に限定されない。

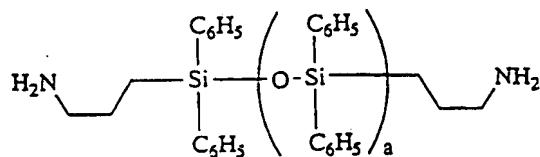
即ち、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、2, 11-ドデカンジアミン等の脂肪族ジアミン、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノフェニル)スルfonyl、ビス(4-アミノフェニル)サルフィド、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルfonyl、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルフォ

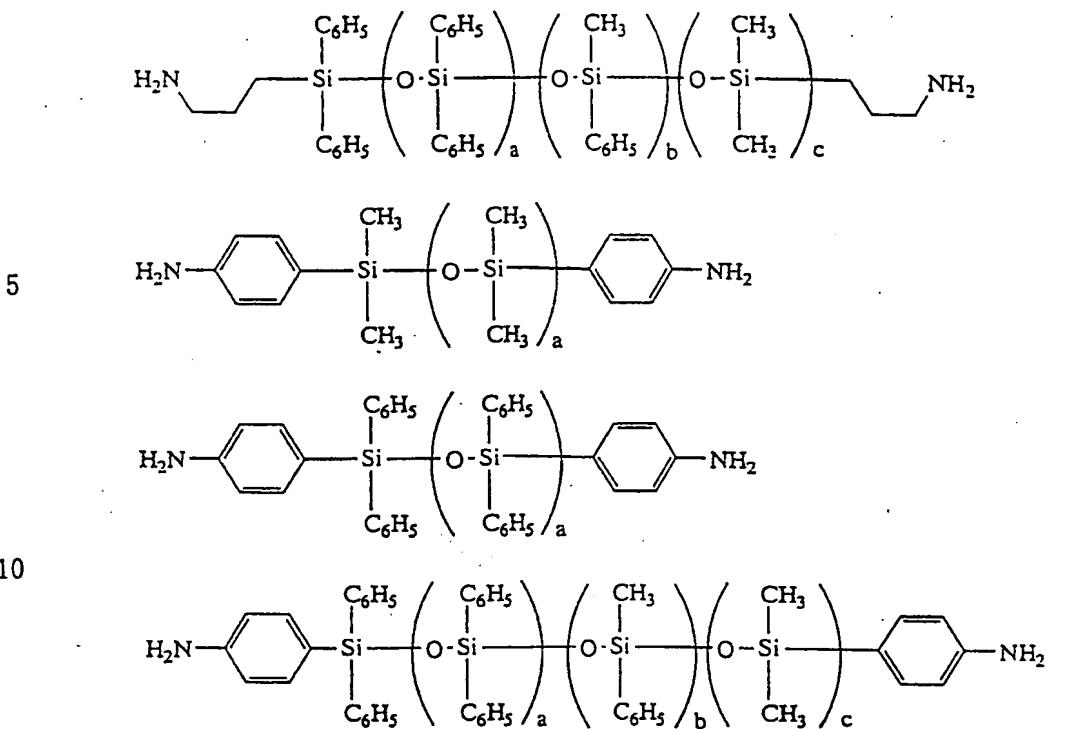
ン、1, 2-ジアミノベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 4-ジアミノベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-ブチルベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-ドデシロキシベンゼン、ベンジジン、2, 2-ジアミノベンゾフェノン、4, 4-ジアミノベンゾフェノン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1, 5-ジアミノナフタリン、1, 5-ジアミノナフタリン、4, 4-ジアミノ-3-オクチルジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、1, 2-ビス(4-アミノフェニル)エタン、1, 2-ビス(4-アミノ-2-メチルフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)-4-プロピルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-(4-アミノベンジル)フェニル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(4-(4-アミノベンジル)フェニル)プロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス-p-アミノフェニルアニリン等の芳香族ジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、4, 4-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4-ジアミノ-3, 3-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4, 4-ジアミノ-3, 3-ジメチルジシクロヘキシル、等の脂環式ジアミン、等を挙げることができる。これらの化合物には異性体を含むものもあるが、これらの異性体混合物であってもかまわない。また、2種以上の化合物を併用しても良い。

20 ポリシロキサンを骨格とするジアミンの具体例として、以下の化合物を例示することができる。



25





(式中 a、b、c は 1 以上の整数である。)

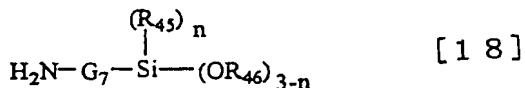
15 本発明で用いられるテトラカルボン酸二無水物は、一般式 [16] または [1
7] で示される。

これらの化合物の具体名を例示すると、 $3,3',4,4'$ -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、 $2,2',3,3'$ -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、 $2,3,3',4'$ -
20 ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、 $3,3',4,4'$ -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、 $2,3,3',4'$ -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、
 $2,2',3,3'$ -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン
25 二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、 $3,3',4,4'$ -ヘキサフルオロイソプロピリデンジタル酸二無水物、 $3,3',4,4'$ -ビシクロヘキサ
シンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシシクロヘキシル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシシクロヘキシル)スルfonyl二無水物、
ビス(3,3-ジカルボキシシクロヘキシル)メタン二無水物等をあげることができる。
これらの化合物には異性体を含むものもあるが、これらの異性体混合物であって

もかまわない。また、2種以上の化合物を併用しても良い。また、本発明に使用するテトラカルボン酸二無水物は上記の例示化合物に限定されるものではない。

本発明のポリイミド、液晶配向膜及び液晶表示素子には、必要に応じて一般式 [18] で示されるアミノシリコン化合物を用いても良い。

5



式 [18]において G_7 は炭素数2～10のアルキレン基若しくはフェニレン基であり、 R_{45} は炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、若しくはフェニル基であり、 R_{46} は炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、フェニル基若しくは炭素数2～10のアルコキシアルキル基であり、 n は1～3の整数を示す。

具体名を例示すると、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、2-アミノエチルトリメトキシシラン、2-アミノエチルトリエトキシシラン、2-アミノエチルメチルジメトキシシラン、4-アミノブチルトリメトキシシラン、4-アミノフェニルトリメトキシシラン、4-アミノフェニルトリエトキシシラン、4-アミノフェニルメチルジメトキシシラン、4-アミノフェニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-(4-アミノフェニル)プロピルトリメトキシシラン、3-(4-アミノフェニル)プロピルトリエトキシシラン、3-アミノフェニルトリメトキシシラン、3-(4-アミノフェニル)プロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノフェニルメチルジエトキシシラン、3-(4-アミノフェニル)プロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノフェニルメチルジエトキシシランなどをあげることができる。

上述したアミノ化合物、ジアミン、テトラカルボン酸及びジアミノシリコン化

合物をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の公知の溶媒の存在下、公知の方法で酸無水物基とアミノ基とを反応させることにより本発明のポリイミド前駆体であるポリアミド酸を得ることができる。

この反応において、一般式〔1〕で示されるジアミノ化合物は、好ましくは全アミンのうちの10モル%以上であり、より好ましくは50モル%以上である。この量が減少すると感光性が低下し、偏光による異方性が発生し難くなる傾向に有る。また、アミノシリコン化合物は全原料中の30モル%以下が好ましく、より好ましくは10モル%以下である。尚、これらの原料は、ランダム共重合を行ってもよく、ブロック共重合を行ってもよく、異なる組成で(共)重合したポリマーを混合してもよい。非対称構造のテトラカルボン酸二無水物を用いた場合には、ポリイミド分子中におけるそれとジアミンとの結合形態は必ずしも一定方向である必要はなく、頭一尾構造と頭一頭構造が混在してもよい。又、複数のテトラカルボン酸二無水物若しくは複数の各ジアミンからなるポリイミドであっても構わない。

前記一般式〔1〕で示される化合物、及び一般式〔2〕で示される構造単位において、スペーサーの長さG₃は炭素数0～12が好ましく、さらに好ましくは0～6である。炭素数が12以上では耐熱性に劣る構造になるため、光架橋後の膜の熱安定性に悪影響をおよぼす可能性がある。

一般式〔1〕、〔2〕において、側鎖イミド環のα位に置換されるベンゼン環の数mは1～2が好ましい。環数がこれ以上になると置換基が剛直すぎて、得られたポリアミド酸の溶解性、塗布性が極端に低下したり、立体障害で光反応を阻害する危険性が生じる。

一般式〔1〕、〔2〕において置換基X、Yとして、具体的に次の原子、官能基を挙げができるが、必ずしもこれに限定されるものではない。すなわち水素、フッ素、塩素、シアノ基、ニトロ基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、メチルシクロプロピル基、エチルシクロプロピル基、プロピルシクロプロピル基、n-ブチルシクロプロピル基、メチルシクロブチル基、エチルシクロブチル基、プロピルシクロブチル基、n-ブチルシクロブチル基、メ

チルシクロペンチル基、エチルシクロペンチル基、プロピルシクロペンチル基、
n-ブチルシクロペンチル基等の原子または環状置換基が挙げられる。

アルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o-プロピル
基、n-ブチル基、i s o-ブチル基、s e c-ブチル基、t-ブチル基、n-
5 ペンチル基、i s o-ペンチル基、n e o-ペンチル基、t-ペンチル基、n-
ヘキシル基、i s o-ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル
基、ウンデシル基、ドデシル基等が挙げられる。

ハロアルキル基としてはトリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリブ
10 ロモメチル基、トリヨードメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタクロロエ
チル基、ペンタブロモエチル基、ペンタヨードエチル基、1, 1, 1-トリクロ
ロエチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリブロモエチ
ル基、1, 1, 1-トリヨードエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ヘプタク
ロロプロピル基、ヘプタブロモプロピル基、ヘプタヨードプロピル基、1, 1,
1-トリフルオロプロピル基、1, 1, 1-トリクロロプロピル基、1, 1, 1
15 -トリブロモプロピル基、1, 1, 1-トリヨードプロピル基、ノナフルオロブ
チル基、ノナクロロブチル基、ノナブロモブチル基、ノナヨードブチル基、ペル
フルオロペンチル基、ペルクロロペンチル基、ペルブロモペンチル基、ペルフル
オロヘキシル基、ペルクロロヘキシル基、ペルブロモヘキシル基、ペルヨードヘ
キシル基、ペルフルオロヘプチル基、ペルクロロヘプチル基、ペルブロモヘプチ
20 ル基、ペルフルオロオクチル基、ペルクロロオクチル基、ペルブロモオクチル基、
ペルフルオロノニル基、ペルクロロノニル基、ペルブロモノニル基、ペルフルオ
ロデシル基、ペルクロロデシル基、ペルブロモデシル基等が挙げられる。

アルコキシ基、ハロアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、n-ブロ
25 ポキシ基、i s o-ブロポキシ基、n-ブトキシ基、i s o-ブトキシ基、s e
c-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、i s o-ペンチルオ
キシ基、n e o-ペンチルオキシ基、t-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキ
シ基、i s o-ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニ
ルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリフ

ルオロメトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリブロモメトキシ基、トリヨードメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、ペンタクロロエトキシ基、ペンタブロモエトキシ基、ペンタヨードエトキシ基、1, 1, 1-トリクロロエトキシ基、1, 1, 1-トリフルオロエトキシ基、1, 1, 1-トリブロモエトキシ基、1, 5 1, 1-トリヨードエトキシ基、ヘプタフルオロプロポキシ基、ヘプタクロロプロポキシ基、ヘプタブロモプロポキシ基、ヘプタヨードプロポキシ基、1, 1, 1-トリフルオロプロポキシ基、1, 1, 1-トリクロロプロポキシ基、1, 1, 1-トリブロモプロポキシ基、1, 1, 1-トリヨードプロポキシ基、ノナフルオロブロキシ基、ノナクロロブロキシ基、ノナブロモブロキシ基、ノナヨードブロキシ基、ペルフルオロペンチルオキシ基、ペルクロロペンチルオキシ基、ペルブロモペンチルオキシ基、ペルフルオロヘキシルオキシ基、ペルクロロヘキシルオキシ基、ペルブロモヘキシルオキシ基、ペルヨードヘキシルオキシ基、ペルフルオロヘプチルオキシ基、ペルクロロヘプチルオキシ基、ペルブロモヘプチルオキシ基、ペルフルオロオクチルオキシ基、ペルクロロオクチルオキシ基、ペルブロモオクチルオキシ基、ペルフルオロノニルオキシ基、ペルクロロノニルオキシ基、ペルブロモノニルオキシ基、ペルフルオロデシルオキシ基、ペルクロロデシルオキシ基、ペルブロモデシルオキシ基等が挙げられる。

前記置換基の中で好ましくは水素、フッ素、シアノ基、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、ヘプチル基、20 オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルフルオロヘプチル基、ペルフルオロオクチル基、ペルフルオロノニル基、ペルフルオロデシル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブロキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ヘプタフルオロプロポキシ基、ノナフルオロブロキシ基、ペルフルオロペンチルオキシ基、ペルフルオロヘキシルオキシ基、ペルフルオロヘプチルオキシ基、ペルフルオロオクチルオキシ基、ペルフルオロノニルオキシ

基、ペルフルオロデシルオキシ基が挙げられる。さらに好ましくは水素、フッ素、シアノ基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルフルオロヘプチル基、ペルフルオロオクチル基、ペルフルオロノニル基、ペルフルオロデシル基、n-ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ペルフルオロヘキシルオキシ基、ペルフルオロヘプチルオキシ基、ペルフルオロオクチルオキシ基、ペルフルオロノニルオキシ基、ペルフルオロデシルオキシ基である。

10 本発明の液晶表示素子用配向膜に用いるポリイミドを製造するには、一般式〔2〕、〔3〕で示される構造単位を有するポリアミド酸の溶液を基板上に塗布し、150～300℃の温度で加熱処理して脱水反応させることにより、ポリイミド薄膜を基板上に形成する方法、またはポリアミド酸を無水酢酸等を用いて化学的に脱水反応させポリイミドとした後に、その溶液を基板上に塗布、乾燥して薄膜を形成する方法が好ましい。

15 本発明の液晶表示素子用配向膜に用いられる、一般式〔2〕、〔3〕で示されるポリアミド酸に使用される溶剤は、通常の液晶表示素子用配向膜で使用されている溶剤を使用することができる。すなわちこれらの高分子化合物に対して、親溶剤である非プロトン性極性有機溶剤（N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミドゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、N-メチルプロピオニアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N、Nジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、ジエチルアセトアミド、およびγ-ブチラクトン等）を例示できる。

20 さらに必要により塗布性改善などの目的で表面張力の低い他の溶剤系（乳酸アルキル、3-メチル、3-メトキシブタノール、テトラリン、イソホロン、エチレングリコールモノアルキルエーテル（エチレングリコールモノブチルエーテル等）、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル（ジエチレングリコールモノエチルエーテル等）、エチレングリコールモノアルキルまたはフェニルアセテー

ト、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル（プロピレングリコールモノブチルエーテル等）、マロン酸ジアルキル（マロン酸ジエチル等）等）の例を挙げることができる。これらの溶剤は、先の親溶剤に対して貧溶剤的なものが多い。

5 これらの溶剤で溶解された溶液を液晶表示素子を形成する基板へ塗布する方法として、通常使用されている方法が使用可能である。例えば、スピナー法、印刷法、ディッピング法、滴下法等によって塗布することが可能である。

また、これらの溶液を塗布した後の溶剤の乾燥に要する加熱処理等においても、通常の液晶表示素子用配向膜で使用している手法と同様な方法で実施することができる。例えば、オーブン、ホットプレート、赤外炉中等で加熱処理することが可能である。溶液を塗布した後は、比較的低温で溶剤を蒸発させた後、150～300°C程度の温度で、好ましくは180～250°Cで加熱処理することが好ましい。本発明のポリアミド酸溶液には、塗布性を改良する等の目的で用いられる界面活性剤や帯電防止の目的等で用いられる帯電防止剤を添加することも可能である。あるいは、さらに基板との密着性を向上させる為にシランカップリング剤、チタン系のカップリング剤を配合することも可能である。

続いて、このポリイミド薄膜に偏光紫外線を照射して膜表面に異方性を付与するが、本発明の液晶表示素子用配向膜に用いる感光性基である、 α 、 β 置換マレイミド基に照射する光の波長は、200～410 nmが好ましく、更に好ましくは310～380 nmである。これらの偏光紫外線の露光量は0.05～15.0 J/cm²で、好ましくは0.1～10.0 J/cm²であり、更に好ましくは0.1～5.0 J/cm²である。

液晶表示素子として用いる基板は通常基板上に電極、具体的にはITO（酸化インジウムー酸化スズ）や酸化スズの透明電極が形成されたものであるが、さらにつきこの電極と基板の間に、基板からのアルカリ溶出を防止するための絶縁膜、カラーフィルター、カラーフィルターオーバーコート等の保護膜を設けてもよく、電極上に絶縁膜、カラーフィルター膜などのオーバーコート膜を設けてもよい。また電極上にTFT（Thin-Film-Transistor）素子、MI

M (Metal - Insulator - Metal) 素子などの能動素子を形成していてもよい。これらの電極、アンダーコート、その他の液晶セル内の構成は、従来の液晶表示素子の構成が使用可能である。

このように形成された基板を使用してセル化し、液晶を注入し、注入口を封止
5 して液晶表示素子を作る。この封入される液晶としては、通常のネマチック液晶
の他、二色性色素を添加した液晶等種々の液晶が使用できる。

本発明において、本配向膜と組み合わせて好ましく用いることのできる液晶組
成物を具体的に例示すると、下記一般式〔5〕、〔6〕および〔7〕からなる化
合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有するものを挙げることができ
10 る。

また、下記一般式〔8〕および〔9〕からなる化合物群から選択される化合物
を少なくとも1種含有する液晶組成物を挙げることができる。

また、下記一般式〔10〕、〔11〕および〔12〕からなる化合物群から選
択される化合物を少なくとも1種含有する液晶組成物を挙げることができる。

15 さらに、前記一般式〔5〕、〔6〕および〔7〕からなる化合物群から選択さ
れる化合物を少なくとも1種含有し、第二成分として、下記一般式〔13〕、〔1
4〕および〔15〕からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含
有する液晶組成物を挙げることができる。

さらに、前記一般式〔8〕および〔9〕からなる化合物群から選択される化
20 物を少なくとも1種含有し、第二成分として、前記一般式〔13〕、〔14〕お
よび〔15〕からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有する
液晶組成物を挙げることができる。

さらに、前記一般式〔10〕、〔11〕および〔12〕からなる化合物群から
選択される化合物を少なくとも1種含有し、第二成分として、前記一般式〔13〕、
25 〔14〕および〔15〕からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1
種含有する液晶組成物を挙げることができる。

さらに、前記一般式〔5〕、〔6〕および〔7〕からなる化合物群から選択さ
れる化合物を少なくとも1種含有し、第二成分として、前記一般式〔8〕および

〔9〕からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第三成分として、前記一般式〔13〕、〔14〕および〔15〕からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有する液晶組成物を挙げることができる。

また、前記液晶組成物に1種以上の光学活性化合物を含有して使用することも
5 何ら差し支えない。

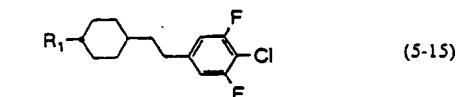
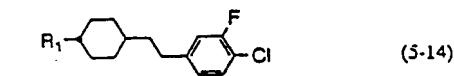
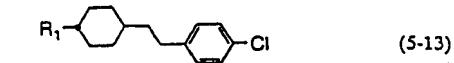
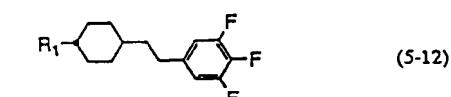
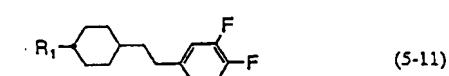
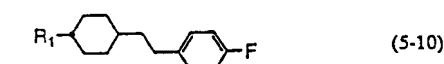
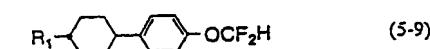
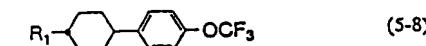
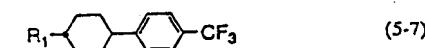
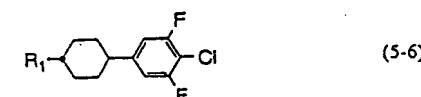
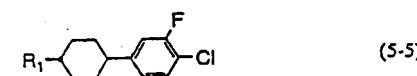
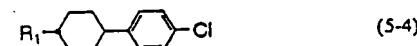
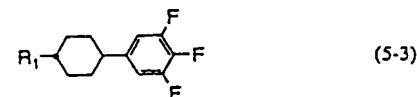
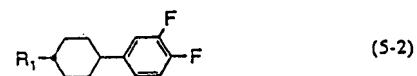
一般式〔5〕～〔7〕の化合物として、好ましくは式(5-1)から式(7-53)で表される化合物を挙げることができる。

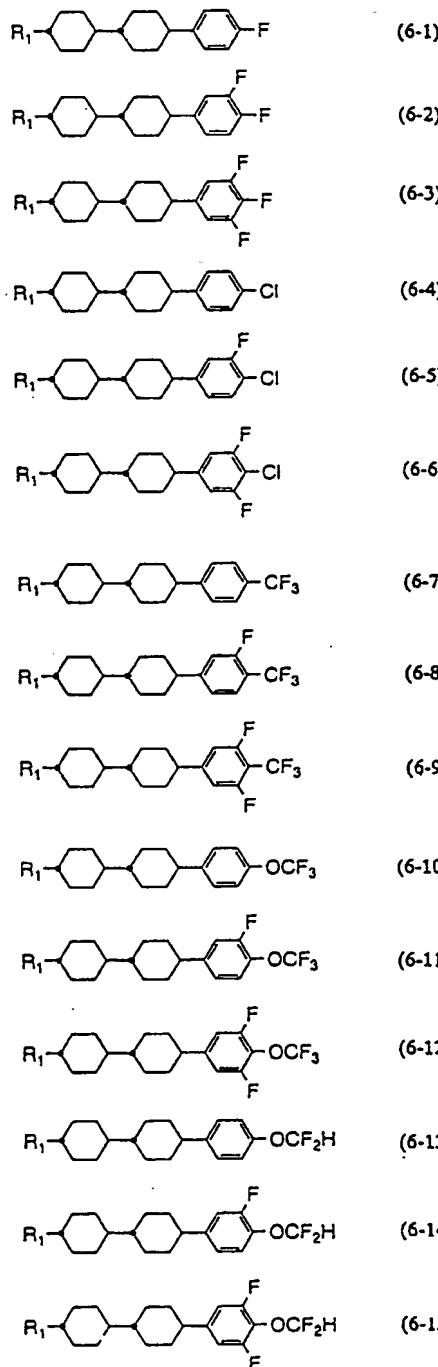
10

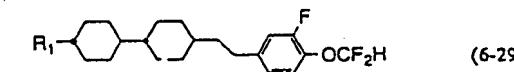
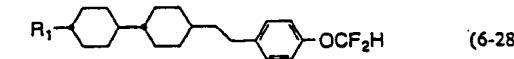
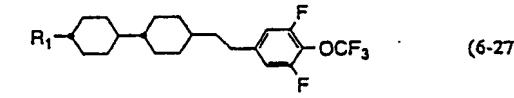
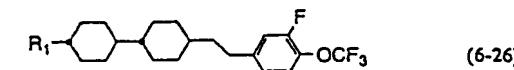
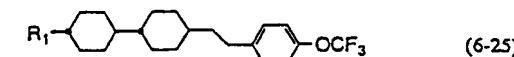
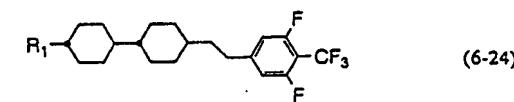
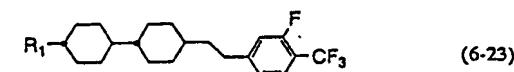
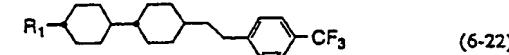
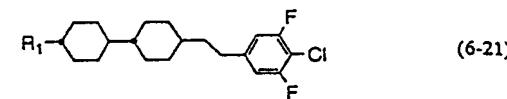
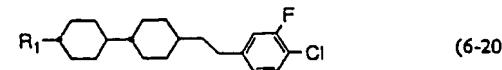
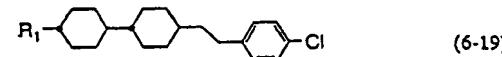
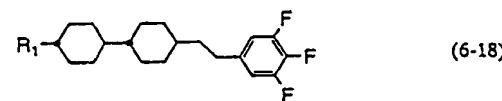
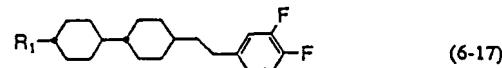
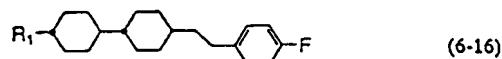
15

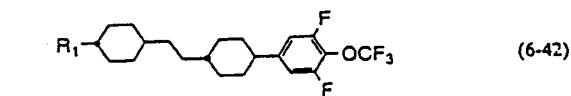
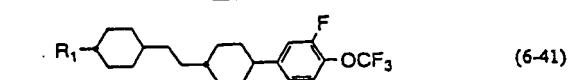
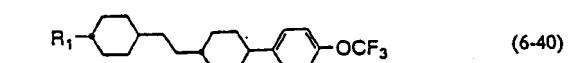
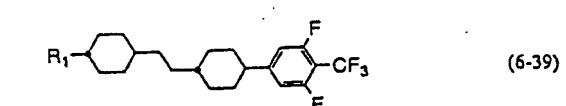
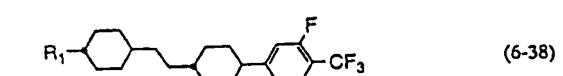
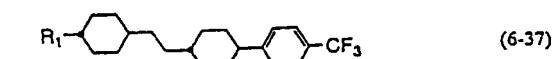
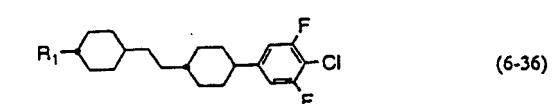
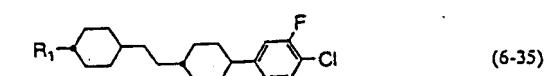
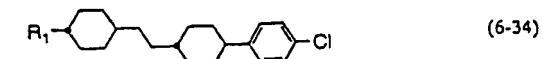
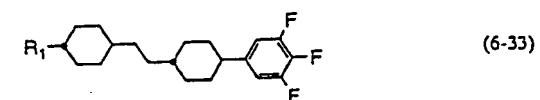
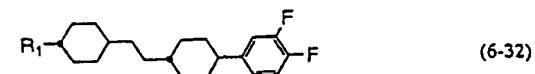
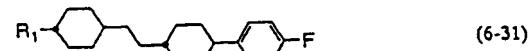
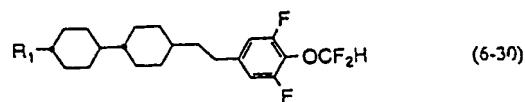
20

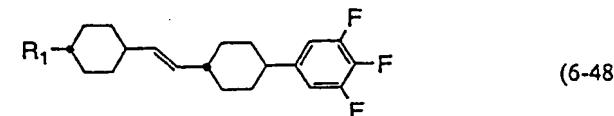
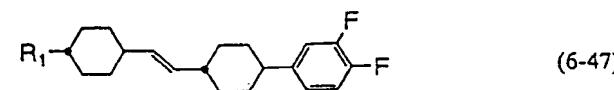
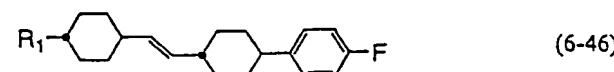
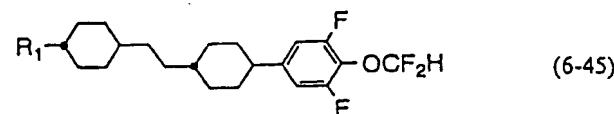
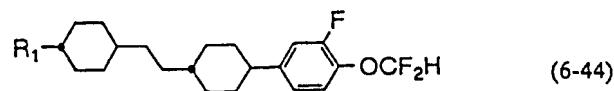
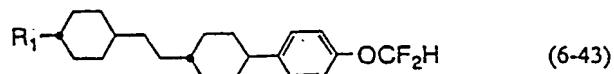
25

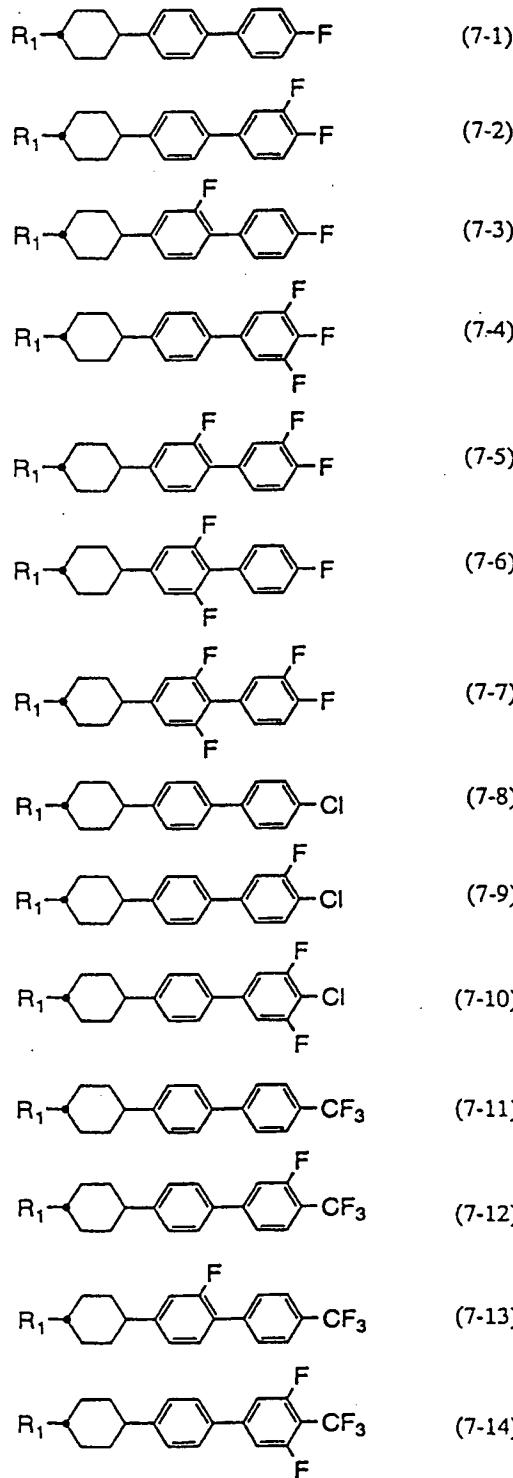


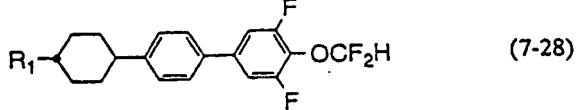
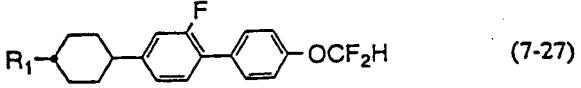
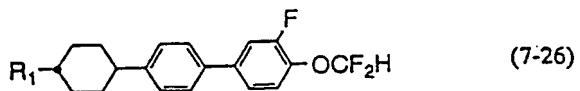
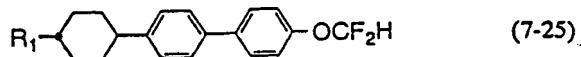
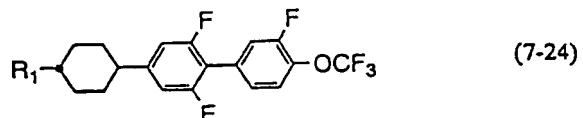
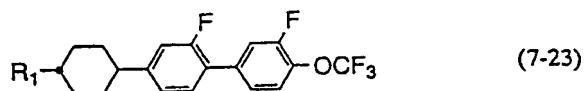
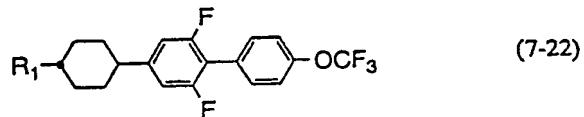
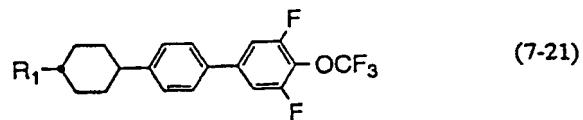
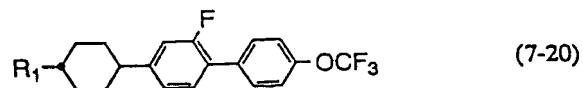
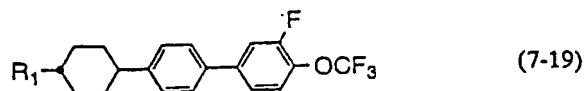
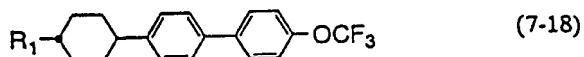
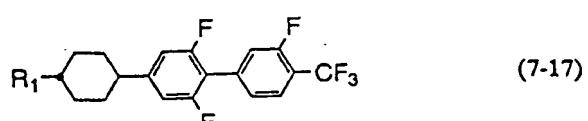
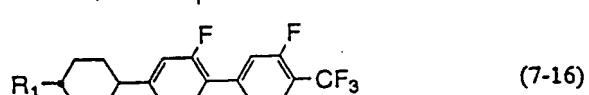
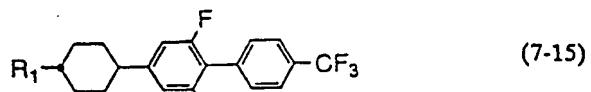


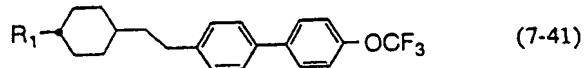
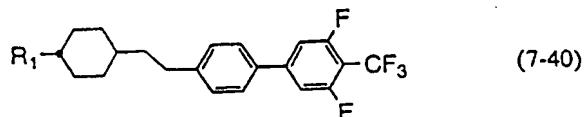
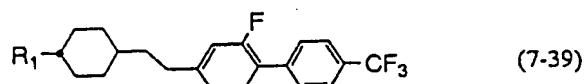
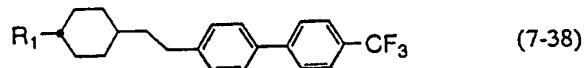
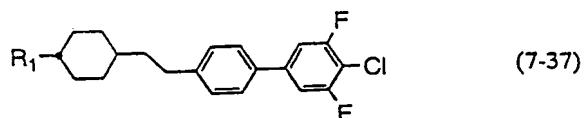
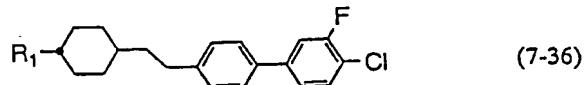
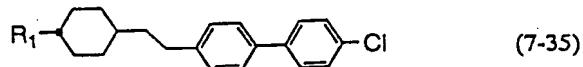
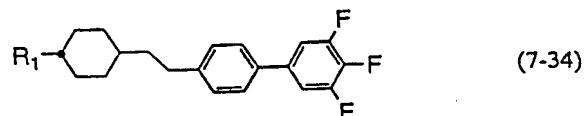
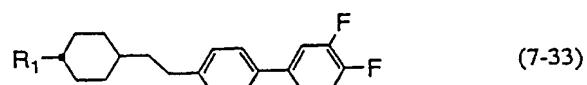
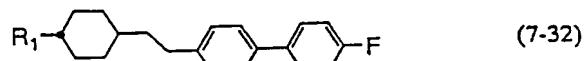
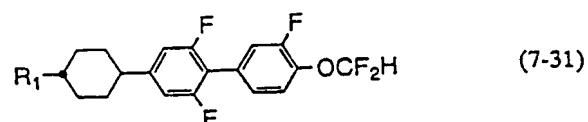
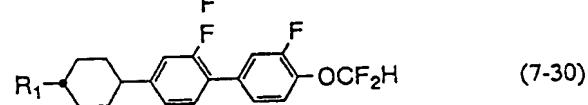
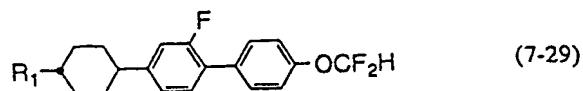


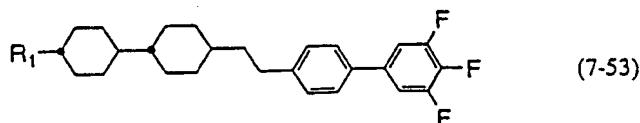
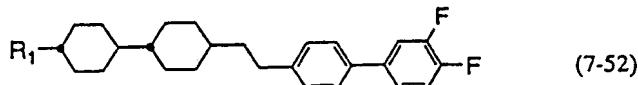
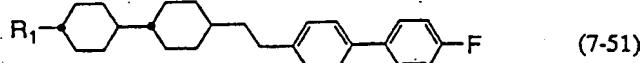
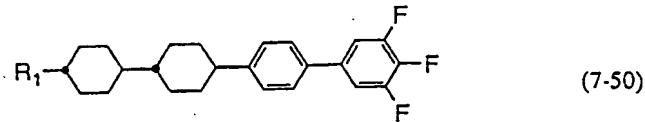
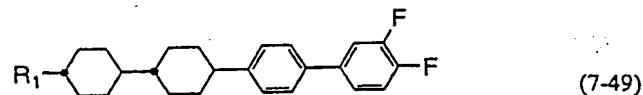
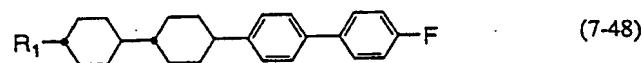
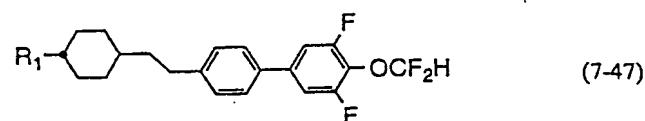
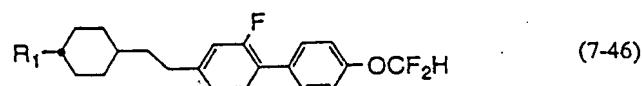
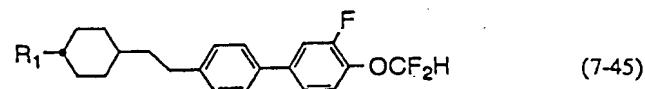
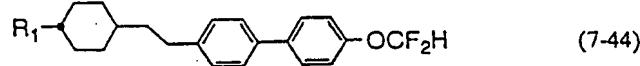
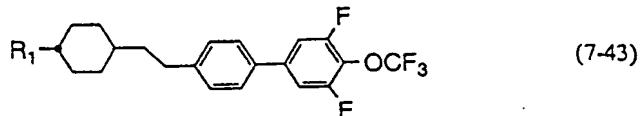
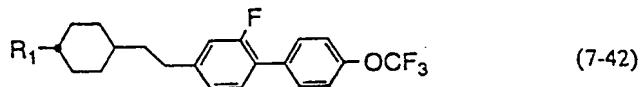






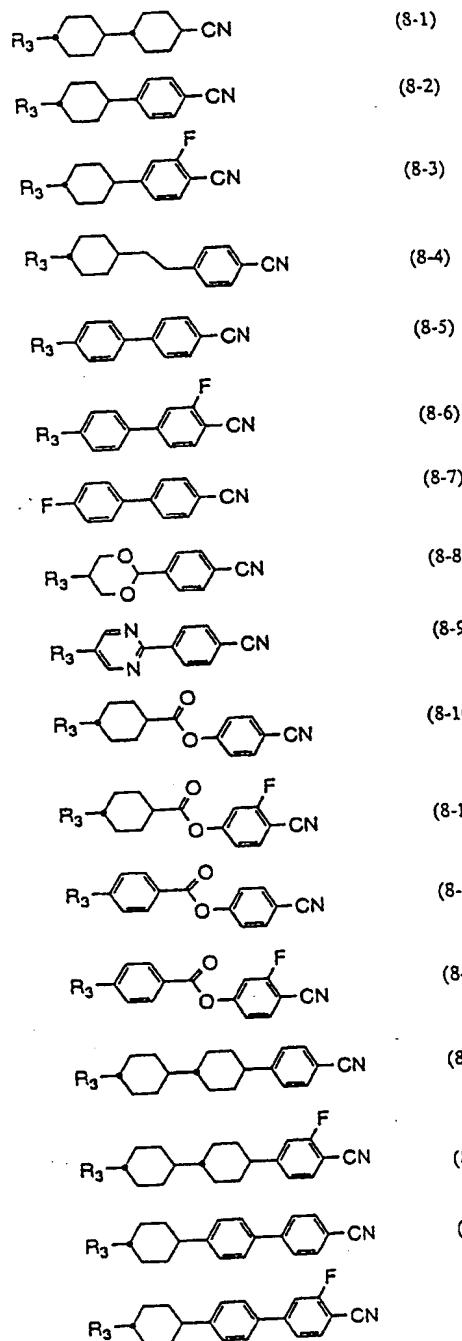


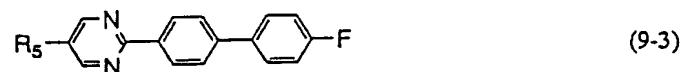
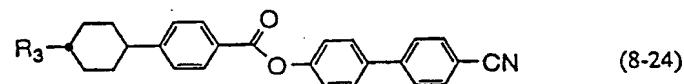
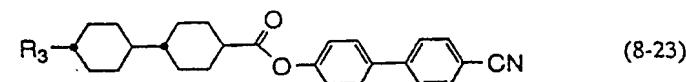
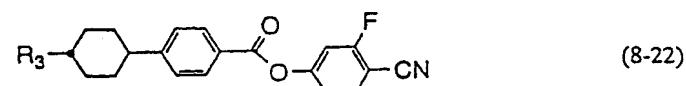
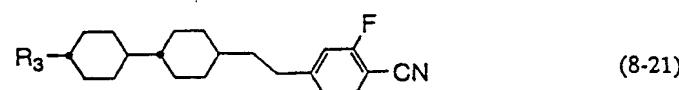
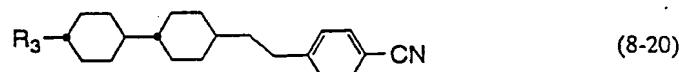
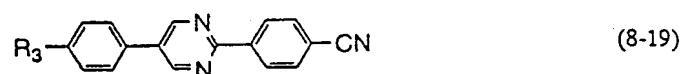
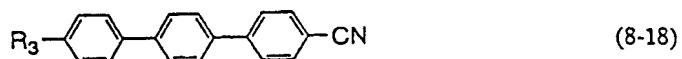




一般式〔5〕～〔7〕の化合物は誘電異方性値が正の化合物で、熱的、化学的安定性に優れており、特に電圧保持率の高い、あるいは比抵抗値が大きいといった高信頼性が要求されるTFT用の液晶組成物を調製する際に不可欠な化合物である。

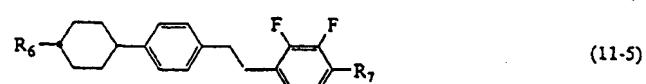
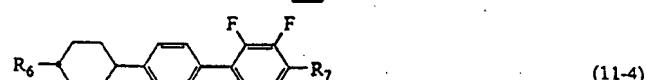
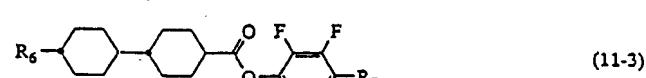
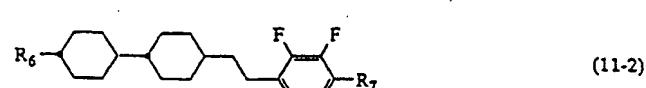
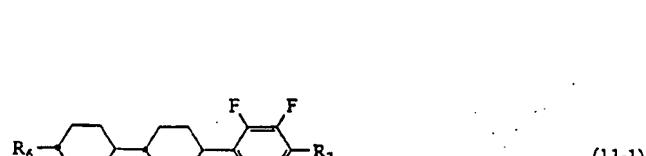
5 一般式〔8〕、〔9〕の化合物として、好ましくは式〔8-1〕～〔9-3〕の化合物を挙げることができる。

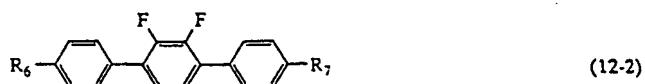
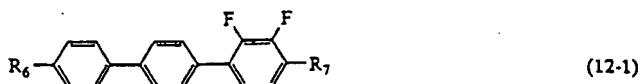




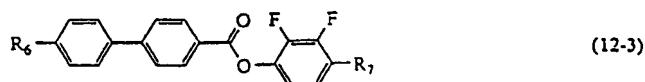
一般式 [8]、[9] の化合物は誘電異方性値が正でその値が大きく、特にしきい値電圧を小さくする目的で使用される。また、粘度調整、屈折率異方性の調整、透明点を高くする等のネマチックレンジを広げるのにも使用される。さらに、しきい値電圧の急峻性を改良する目的にも使用される。

5 一般式 [10]～[12] の化合物として、好ましくは式 (10-1)～(12-3) の化合物を挙げることができる。





5



一般式 [10] ~ [12] で表わされる化合物は、誘電率異方性値が負の化合物である。一般式 [10] で表わされる化合物は二環化合物であるので、主としてしきい値電圧の調整、粘度調整又は屈折率異方性値の調整の目的で使用される。一般式 [11] で表わされる化合物は透明点を高くする等のネマチックレンジを広げる目的で、または屈折率異方性値の調整の目的で使用される。一般式 [12] で表わされる化合物は屈折率異方性値を調整する目的で使用される。

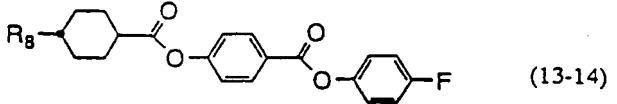
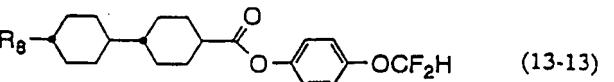
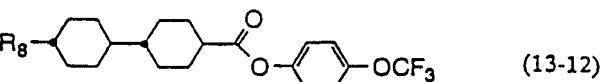
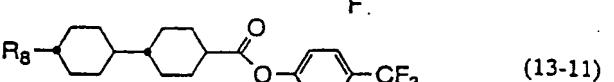
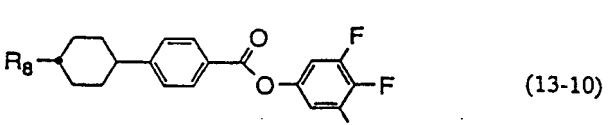
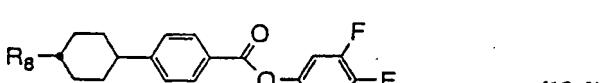
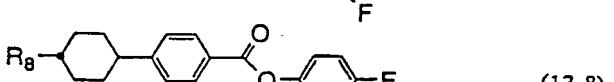
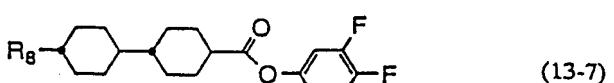
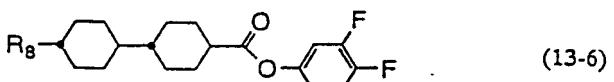
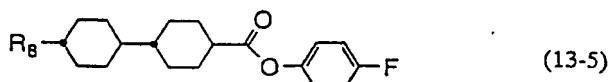
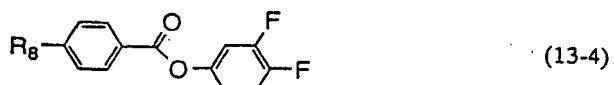
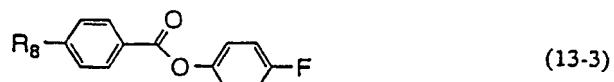
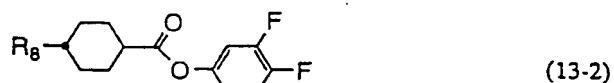
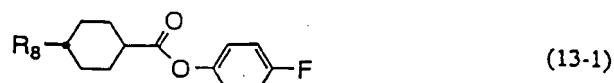
一般式 [10] ~ [12] で表わされる化合物は、主として誘電率異方性が負である液晶組成物に使用される。液晶組成物中に [10] ~ [12] で表わされる化合物の量が増加すると、液晶組成物のしきい値電圧が小さくなり、粘度が大きくなる。したがって、しきい値電圧の要求値を満足している限り、少なく使用することが望ましい。しかしながら、一般式 [10] ~ [12] で表わされる化合物の誘電率異方性の絶対値が 5 以下であるので、40 重量%より少なくなると低電圧駆動ができなくなる場合がある。

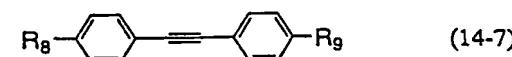
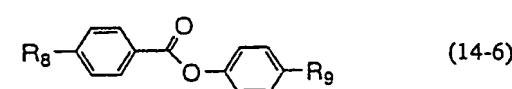
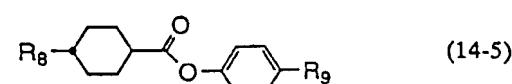
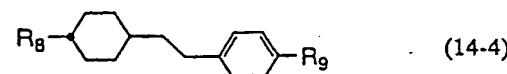
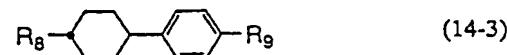
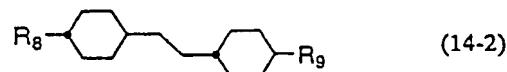
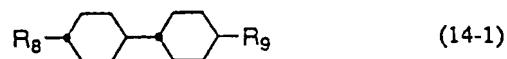
誘電率異方性が負である TFT 用の組成物を調製する場合に、一般式 [10] ~ [12] で表わされる化合物は、液晶組成物の全重量に対して 40 重量%以上の範囲で使用することが好ましく、50 ~ 95 重量%が好適である。

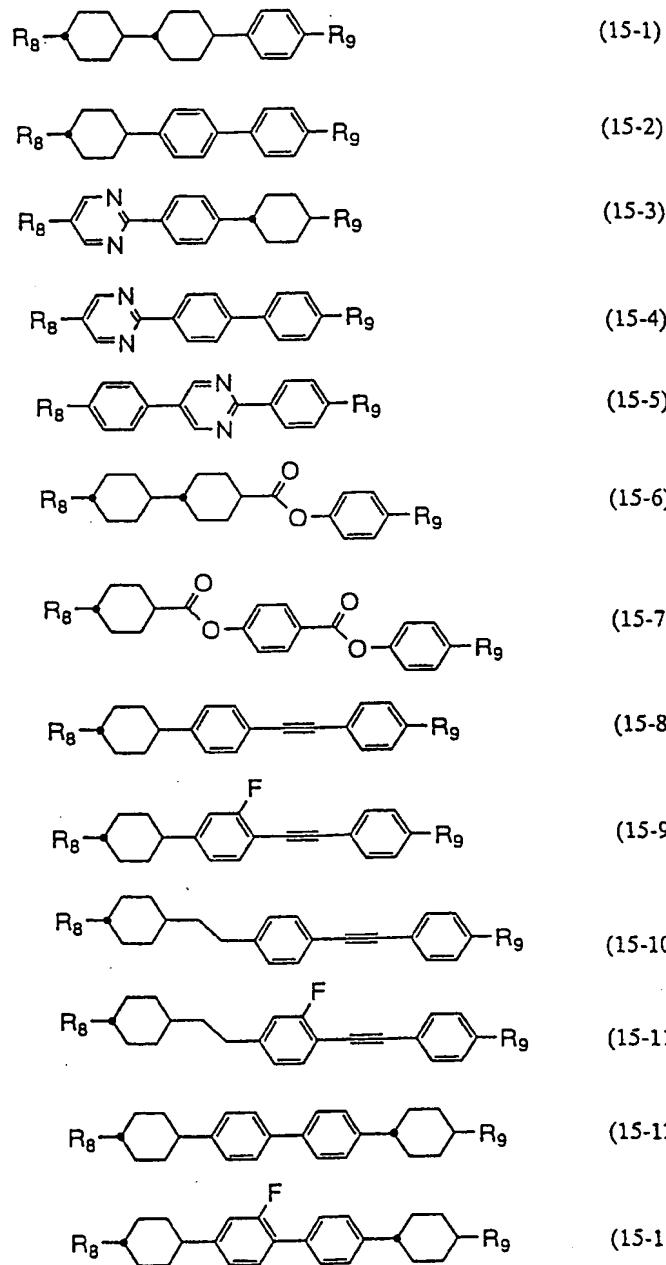
また弾性定数をコントロールすることにより電圧 - 透過率曲線の急峻性を改善する目的で、誘電率異方性値が正である組成物に一般式 [10] ~ [12] で表わされる化合物を混合する場合もある。この場合、一般式 [10] ~ [12] で表わされる化合物は液晶組成物中に 30 重量%以下であることが好ましい。

一般式 [13] ~ [15] の化合物として、好ましくは式 (13-1) ~ (1

5-13) の化合物を挙げることができる。



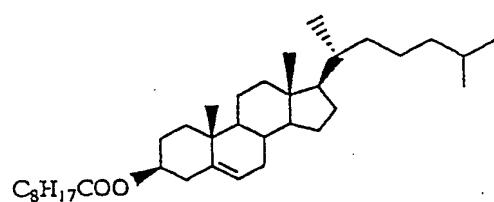
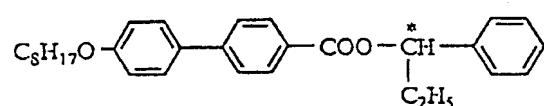
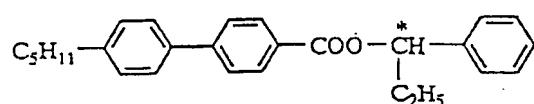
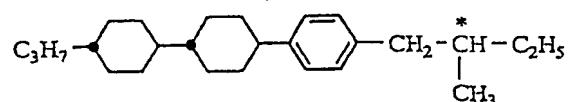
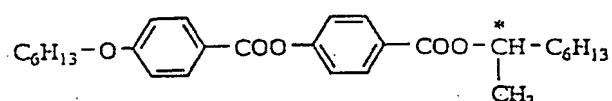
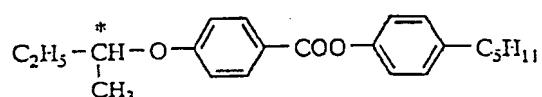
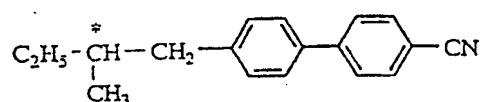
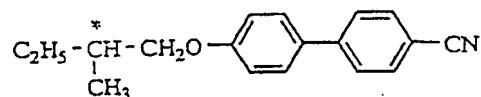




一般式〔13〕～〔15〕の化合物は誘電異方性値が負かまたは弱い正である化合物である。一般式〔13〕の化合物は主として粘度低下または屈折率異方性値調整の目的で使用される。また、一般式〔15〕の化合物は透明点を高くする等のネマチックレンジを広げる目的または屈折率異方性値調整の目的で使用され
5 る。

本発明で用いられる光学活性化合物の具体例を以下に示す。

光学活性化合物の具体例



本発明の液晶表示素子は、通常、基板、電圧印加手段、液晶配向膜、液晶層などにより構成され、その特徴は、高感度で速やかに光二量化し、かつ架橋後の配向膜の熱安定性、形状保持力に優れており、良好な液晶配向性を有する光配向膜、すなわち本発明に関わる液晶表示素子用光配向膜を備えていることである。

5

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例によつて何ら限定されるものではない。

次に実施例で得られた化合物の物性は以下の方法で測定した。

10 融点：偏光顕微鏡にホットステージ（メトラー社製FP-82）を装着して、毎分5°Cの昇温速度で測定した。

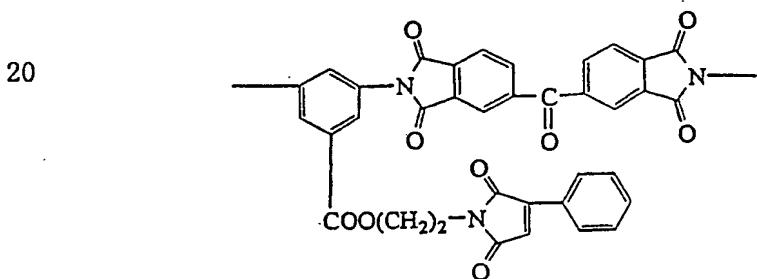
核磁気共鳴スペクトル（MNR）：日本電子株式会社製EX-90A、内部標準物質にテトラメチルシランを用いて測定した。

回転粘度：E型粘度計を用い、25°Cで測定した。

15 対数粘度数：ウベローデ粘度計を用いてN-メチル-2-ピロリドン中、ポリマー濃度0.5g/dl、温度30±0.01°Cで測定した。

実施例 1

1) 下記構造単位で示されるポリイミドの合成；



25 滴下ロート、攪拌装置を付けた1Lの三つロフラスコに、N-(2-ヒドロキシエチル)- α -フェニルマレイミド11.0gとジオキサン500mlを取り、0°C攪拌下トリエチルアミン7.70mlを加えた。ここに3,5-ジニトロベンゾイルクロリド11.5gのジオキサン溶液を0°Cで滴下し、室温で一晩攪拌

した。反応終了後、反応液を1Lの水に加えて得られた結晶をろ集した。これを酢酸エチルで2回再結晶して、N-(2-(3,5-ジニトロベンゾイル)オキシエチル)- α -フェニルマレイミドを6.10g得た。この化合物はこれ以上精製せずニトロ基の還元を行った。この化合物の融点は179.1~180.7°C
5 であった。

滴下ロート、攪拌装置を付けた300mlの三つロフラスコに、N-(2-(3,5-ジニトロベンゾイル)オキシエチル)- α -フェニルマレイミド8.22gとジオキサン150mlを取り、室温攪拌下、塩化第1スズ(2水和物)30.2gを加えた。ここに濃塩酸30.2gを10°Cで滴下し、滴下後室温で3時間攪拌した。反応終了後、2N水酸化ナトリウム水溶液を中性になるまで滴下し、反応液をセライトでろ過した。ろ液を酢酸エチルで2回抽出し、有機相を水で3回洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ別後、減圧濃縮して黄色固体を得た。これを酢酸エチルで2回再結晶して、N-(2-(3,5-ジアミノベンゾイル)オキシエチル)- α -フェニルマレイミドを6.42g得た。
10 この化合物の融点とNMRは下記の通り。

融点：182~184°C

¹H-NMR (90MHz, DMSO-d₆, : δ 3.82 (t, 2H)、4.39 (t, 2H)、4.90 (bs, 4H)、6.04 (t, 1H)、6.40 (d, 2H)、7.27 (s, 1H)、7.50~8.09 (m, 5H)

20 2) 重合反応

100mlの三ツロフラスコに、N-(2-(3,5-ジアミノベンゾイル)オキシエチル)- α -フェニルマレイミド3.514g、NMP 19.1gを入れて、窒素気流下室温で攪拌溶解した。次いで反応液を10°Cに保ち、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物1.611g投入し、室温で6時間反応を行い、15.0wt%のポリマー溶液を得た。このポリマーの対数粘度数は0.85dl/gであった。
25

3) 偏光照射による液晶表示素子用配向膜の形成；

2) で得られたポリアミド酸溶液を、NMP/ブチルセロソルブ=1/1溶媒

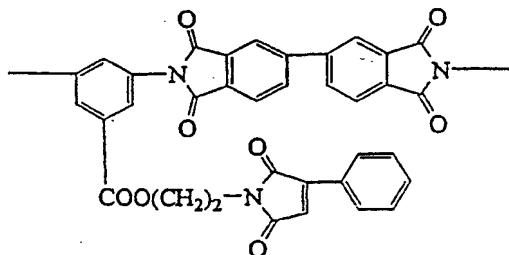
で 5. 0 w t % に希釈し、これを 0. 1 μ m のフィルターでろ過し、液晶配向剤溶液とした。続いて I T O ガラス基板上に回転塗布法（スピinnner 法）で塗布した。塗布後 230°C で 60 分間焼成し、膜厚約 740 オングストロームの薄膜を形成した。薄膜表面に超高压水銀ランプより、365 nm 付近の波長の、直線偏光紫外線を 2. 0 J / cm² 照射した。

5 4) 液晶セル作成、配向性評価

3) 得た基板を、紫外線の偏光方向が平行になるように貼り合わせ、液晶層の厚さが 20 μ m である液晶セルを作成し、チッソ（株）製液晶 JC-5006 を注入し、110°C で 30 分間加熱処理を行った。加熱処理後放冷し、液晶の配向を確認したところ良好であった。

10 15 実施例 2

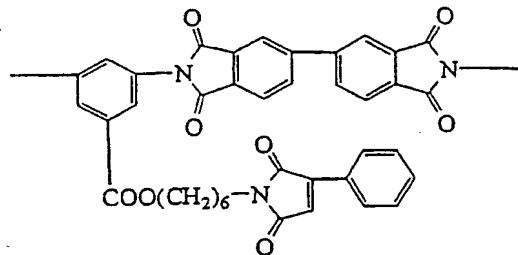
下記構造単位で示されるポリイミドの合成：



実施例 1 においてテトラカルボン酸二無水物とジアミンのモル比を 1 に保ちつつ、テトラカルボン酸二無水物を 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物に変更した以外は実施例 1 と全く同様にポリアミド酸の合成を行なったところ、このポリマーの対数粘度数は 0. 82 dL/g であった。このポリマーを実施例 1 と同様に処理し、配向膜を作成し、液晶の配向を調べたところ良好な液晶配向をすることが確認された。

25 実施例 3

1) 下記構造単位で示されるポリイミドの合成：



5

実施例 1 の 1) で用いた N - (2 - ヒドロキシエチル) - α - フェニルマレイミドに換えて、N - (6 - ヒドロキシヘキシル) - α - フェニルマレイミドを用いた以外は実施例 1 と同様に合成し、N - (6 - (3, 5 - ジアミノベンゾイル)オキシヘキシル) - α - フェニルマレイミドを得た。この化合物の融点と NMR
10 スペクトルは下記の通り。

融点：106.8 ~ 108.9°C

$^1\text{H-NMR}$ (90MHz, CDCl_3) : δ 1.26 ~ 1.84 (m, 8H)、
3.51 ~ 3.76 (m, 6H)、4.24 (t, 2H)、6.16 (t, 1H)、
6.71 (s, 1H)、6.78 (d, 2H)、7.41 ~ 7.97 (m, 5H)

15 2) 重合反応

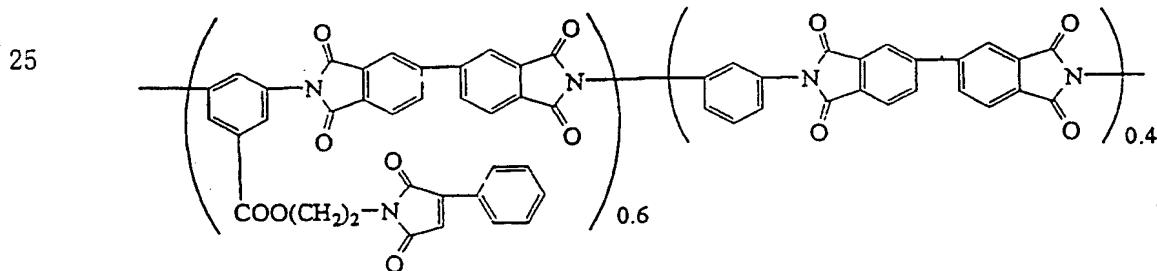
テトラカルボン酸二無水物とジアミンのモル比を 1 に保ちつつ、ジアミン成分を N - (6 - (3, 5 - ジアミノベンゾイル)オキシヘキシル) - α - フェニルマレイミド 4.076 g に換える以外は、実施例 2 と同様に行い、対数粘度数が 0.68 dl/g のポリアミド酸の溶液を得た。

20 3) 偏光照射、セル作成、配向性評価

実施例 1 と同様に行い、液晶の配向を確認したところ良好であった。

実施例 4

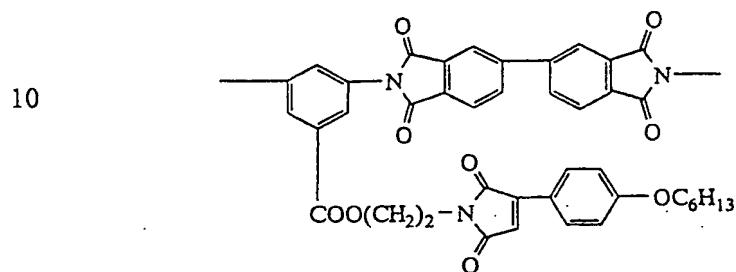
下記構造単位で示されるポリイミドの合成：



テトラカルボン酸二無水物とジアミンの比率を3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物／N-(2-(3, 5-ジアミノベンゾイル)オキシエチル)- α -フェニルマレイミド／メタフェニレンジアミン=1/0. 6/0. 4(モル比)にした以外は実施例1と全く同様にポリアミド酸を合成し、対数粘度数が
5 1. 3 d 1/gのポリマーの溶液を得た。このポリマーを用いて同様に配向膜を作成し、液晶の配向性を調べたところ、良好な液晶配向が確認された。

実施例5

1) 下記構造単位で示されるポリイミドの合成：



15 実施例1の1)で用いたN-(2-ヒドロキシエチル)- α -フェニルマレイミドに換えて、N-(2-ヒドロキシエチル)- α -(4-ヘキシリオキシ)フェニルマレイミドを用いた以外は実施例1と同様に合成し、N-(2-(3, 5-ジアミノベンゾイル)オキシエチル)- α -(4-ヘキシリオキシ)フェニルマレイミドを得た。この化合物の融点とNMRスペクトルは下記の通り。

融点：134. 4～135. 9°C

20 $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) : δ 0. 906 (t, 3 H)、1. 23～1. 87 (m, 8 H)、3. 62 (bs, 4 H)、3. 93～4. 08 (m, 4 H)、4. 38 (t, 2 H)、6. 17 (t, 1 H)、6. 62 (d, 2 H)、6. 69 (s, 1 H)、7. 43 (ABq, 4 H)

2) 重合反応

25 テトラカルボン酸二無水物とジアミンのモル比を1に保ちつつ、ジアミン成分をN-(6-(3, 5-ジアミノベンゾイル)オキシヘキシル)- α -(4-ヘキシリオキシ)フェニルマレイミド4. 515 gに換える以外は、実施例2と同様に行い、対数粘度数が0. 59 d 1/gのポリアミド酸の溶液を得た。

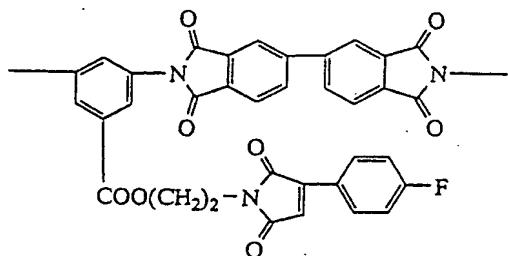
3) 偏光照射、セル作成、配向性評価

実施例 1 と同様に行い、液晶の配向を確認したところ良好であった。

実施例 6

1) 下記構造単位で示されるポリイミドの合成：

5



10 実施例 1 の 1) で用いた N-(2-ヒドロキシエチル)- α -フェニルマレイミドに換えて、N-(2-ヒドロキシエチル)- α -(4-フルオロフェニル)マレイミドを用いた以外は実施例 1 と同様に合成し、N-(2-(3, 5-ジアミノベンゾイル)オキシエチル)- α -(4-フルオロフェニル)マレイミドを得た。この化合物の融点と NMR スペクトルは下記の通り。

15 融点：154.4～156.1°C

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, DMSO- d_6) : δ 3.99 (t, 2 H)、4.37 (t, 2 H)、4.91 (bs, 4 H)、6.07 (t, 1 H)、6.40 (d, 2 H)、7.24 (s, 1 H)、7.32～8.25 (m, 4 H)

2) 重合反応

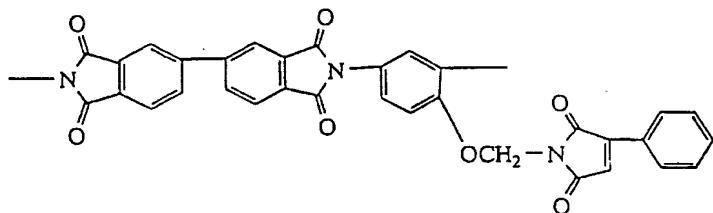
20 テトラカルボン酸二無水物とジアミンのモル比を 1 に保ちつつ、ジアミン成分を N-(6-(3, 5-ジアミノベンゾイル)オキシヘキシル)- α -(4-フルオロフェニル)マレイミド 3.694 g に換える以外は、実施例 2 と同様に行い、対数粘度数が 0.85 dL/g のポリアミド酸の溶液を得た。

3) 偏光照射、セル作成、配向性評価

25 実施例 1 と同様に行い、液晶の配向を確認したところ良好であった。

実施例 7

1) 下記構造単位で示されるポリイミドの合成：



N-ヒドロキシメチル- α -フェニルマレイミド 20. 3 g をアセトン 200 ml に懸濁し、室温で三塩化リン 4. 6 ml を一度に加えた。30 分攪拌後再度三塩化リン 5. 0 ml を加え、更に 1 時間攪拌した。反応液を氷水中に注ぎ、析出した結晶をろ集した。粗結晶を減圧乾燥後、n-ヘプタン/酢酸エチルで再結晶して、N-クロロメチル- α -フェニルマレイミドを 12. 1 g 得た。

攪拌装置、冷却管を取り付けた 500 ml の三ツロフラスコに、N-クロロメチル- α -フェニルマレイミド 10. 0 g、DMF 200 ml を取り室温で攪拌溶解した。さらに、2, 4-ジニトロフェノールナトリウム塩を 10. 3 g 加えて、80°C で 12 時間反応した。反応終了後反応液を多量の水中に注ぎ、酢酸エチルで 3 回抽出した。有機層を 3 回水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ別して減圧濃縮した。得られた黄色結晶を n-ヘプタンでろ集し、N-(2, 4-ジニトロフェニル) オキシメチル- α -フェニルマレイミドを得た。この化合物はこのまま次の反応に用いた。

実施例 1 の 1) で用いた N-(2-(3, 5-ジニトロベンゾイル) オキシエチル) - α -フェニルマレイミドに換えて、N-(2, 4-ジニトロフェニル) オキシメチル- α -フェニルマレイミドを用いた以外は実施例 1 と同様に還元反応を行い、N-(2, 4-ジアミノフェニル) オキシメチル- α -フェニルマレイミドを 6. 40 g 得た。この化合物の融点と NMR スペクトルは下記の通り。

融点：183. 7 ~ 185. 6°C

25 $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, DMSO- d_6) : δ 3. 37 (b s, 4 H)、5. 19 (s, 2 H)、7. 14 (s, 1 H)、7. 25 ~ 8. 00 (m, 8 H)

2) 重合反応

テトラカルボン酸二無水物とジアミンのモル比を 1 に保ちつつ、ジアミン成分

をN-(2,4-ジアミノフェニル)オキシメチル- α -フェニルマレイミド3.093gに換える以外は、実施例2と同様に行い、対数粘度数が0.44dL/gのポリアミド酸の溶液を得た。

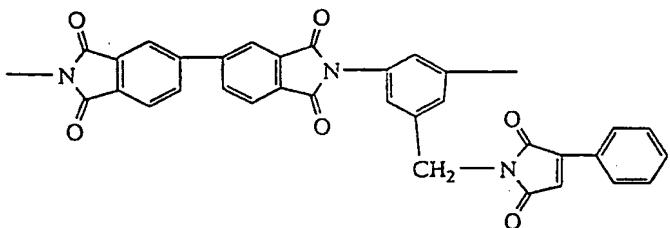
3) 偏光照射、セル作成、配向性評価

5 実施例1と同様に行い、液晶の配向を確認したところ良好であった。

実施例8

1) 下記構造単位で示されるポリイミドの合成：

10



搅拌装置、滴下ロートを付けた500mLの三ツロフラスコに、3,5-ジニトロベンジルアルコール7.92g、 α -フェニルマレイミド6.90g、トリフェニルホスフィン11.5gを取り、THF 200mLに溶解させ搅拌した。ここにアゾジカルボン酸ジエチル(40%トルエン溶液)20.9gを、0°C以下で滴下し、滴下後室温に戻して24時間搅拌した。反応液を水中に注ぎ、酢酸エチルで3回抽出した。有機層を3回水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ別して減圧濃縮した。得られた微黄色結晶をn-ヘプタンでろ集し、酢酸エチルで2回再結晶して、N-(3,5-ジニトロフェニル)メチル- α -フェニルマレイミドを10.41g得た。

実施例1の1)で用いたN-(2-(3,5-ジニトロベンゾイル)オキシエチル)- α -フェニルマレイミドに換えて、N-(3,5-ジニトロフェニル)メチル- α -フェニルマレイミドを用いた以外は実施例1と同様にニトロ基を還元後、シリカゲルカラム(n-ヘプタン/酢酸エチル=1/1)で精製して、黄色油状物のN-(2,4-ジアミノフェニル)メチル- α -フェニルマレイミドを3.14g得た。この化合物のNMRスペクトルは下記の通り。

¹H-NMR (90MHz, CDCl₃) : δ 3.56 (bs, 4H), 5.01

(s, 2 H)、5.96 (d, 1 H)、6.09 (d, 2 H)、6.35 (s, 1 H)、7.42 (s, 5 H)

2) 重合反応

テトラカルボン酸二無水物とジアミンのモル比を1に保ちつつ、ジアミン成分
5 をN-(3,5-ジアミノフェニル)メチル- α -フェニルマレイミド2.93
3 gに換える以外は、実施例2と同様に行い、対数粘度数が0.68 dl/gの
ポリアミド酸の溶液を得た。

3) 偏光照射、セル作成、配向性評価

紫外線照射量を0.1 J/cm²に変えた以外は実施例1と同様に行い、液晶
10 の配向を確認したところ良好であった。

実施例9

実施例2と同様のポリアミド酸を用い、TFT用として用いられる液晶組成物
を(LA)から(LE)まで変えた以外は実施例2に準じて液晶セルを作成した
ところ、良好な液晶配向を確認した。ここで用いた液晶組成物(LA)から(L
15 E)のそれぞれの組成を以下に示す。

液晶組成物 (LA)

<chem>C5H11-C1CCCCC1-c2ccc(F)cc2</chem>	12%
<chem>C6H13-C1CCCCC1-c2ccc(F)cc2</chem>	9%
<chem>C7H15-C1CCCCC1-c2ccc(F)cc2</chem>	7%
<chem>C2H5-C1CCCCC1-c2ccc(OC(F)(F)F)cc2</chem>	7%
<chem>C3H7-C1CCCCC1-c2ccc(OC(F)(F)F)cc2</chem>	7%
<chem>C4H9-C1CCCCC1-c2ccc(OC(F)(F)F)cc2</chem>	7%
<chem>C5H11-C1CCCCC1-c2ccc(OC(F)(F)F)cc2</chem>	5%
<chem>C3H7-C1CCCCC1-C2CCC(OCC(F)(F)F)CC2</chem>	4%
<chem>C5H11-C1CCCCC1-C2CCC(OCC(F)(F)F)CC2</chem>	4%
<chem>C3H7-C1CCCCC1-c2ccc(F)c(F)c2</chem>	5%
<chem>C3H7-C1CCCCC1-c2ccc(F)c(F)c2</chem>	10%
<chem>C5H11-C1CCCCC1-c2ccc(F)c(F)c2</chem>	10%
<chem>C3H7-C1CCCCC1-C2CCC(F)CC2</chem>	3%
<chem>C3H7-C1CCCCC1-c2ccc(c3ccccc3)Cc3ccccc3</chem>	3%
<chem>C5H11-C1CCCCC1-c2ccc(c3ccccc3)Cc3ccccc3</chem>	3%
<chem>C3H7-C1CCCCC1-c2ccc(F)c(F)c2</chem>	4%

液晶組成物(LB)

<chem>C3H7-C1CCCCC1-C2CCC(C(F)(F)c3ccccc3)CC2</chem>	7%
<chem>C5H11-C1CCCCC1-C2CCC(C(F)(F)c3ccccc3)CC2</chem>	8%
<chem>C3H7-C1CCCCC1-C2CCC(C(F)(F)c3ccccc3)CC2</chem>	10%
<chem>C4H9-C1CCCCC1-C2CCC(C(F)(F)c3ccccc3)CC2</chem>	5%
<chem>C3H7-C1CCCCC1-C2CCC(C(F)(F)c3ccccc3)CC2</chem>	9%
<chem>C5H11-C1CCCCC1-C2CCC(C(F)(F)c3ccccc3)CC2</chem>	9%
<chem>C3H7-C1CCCCC1-C2CCC(C(F)(F)c3ccccc3)CC2</chem>	15%
<chem>C5H11-C1CCCCC1-C2CCC(C(F)(F)c3ccccc3)CC2</chem>	15%
<chem>C3H7-C1CCCCC1-C2CCC(Oc3ccccc3)C(F)(F)c3ccccc3</chem>	2%
<chem>C4H9-C1CCCCC1-C2CCC(Oc3ccccc3)C(F)(F)c3ccccc3</chem>	2%
<chem>C5H11-C1CCCCC1-C2CCC(Oc3ccccc3)C(F)(F)c3ccccc3</chem>	2%
<chem>C3H7-C1CCCCC1-C2CCC(Oc3ccccc3)C(F)(F)c3ccccc3</chem>	10%
<chem>C4H9-C1CCCCC1-C2CCC(Oc3ccccc3)C(F)(F)c3ccccc3</chem>	3%
<chem>C5H11-C1CCCCC1-C2CCC(Oc3ccccc3)C(F)(F)c3ccccc3</chem>	3%

液晶組成物 (L C)

<chem>C7H15C1CCCCC1-c2ccc(F)cc2</chem>	5%
<chem>C5H11C1CCCCC1Cc2ccc(F)cc2</chem>	5%
<chem>C3H7C1CCCCC1Cc2ccc(OCC2)cc2</chem>	10%
<chem>C3H7C1CCCCC1Cc2ccc(C3)cc2</chem>	5%
<chem>C2H5C1CCCCC1Cc2ccc(F)cc2</chem>	10%
<chem>C3H7C1CCCCC1Cc2ccc(F)cc2</chem>	10%
<chem>C5H11C1CCCCC1Cc2ccc(F)cc2</chem>	10%
<chem>C3H7C1CCCCC1Cc2ccc(F)cc2Cc3ccc(F)cc3</chem>	5%
<chem>C2H5C1CCCCC1Cc2ccc(F)cc2Cc3ccc(F)cc3</chem>	3%
<chem>C3H7C1CCCCC1Cc2ccc(F)cc2Cc3ccc(F)cc3</chem>	3%
<chem>C5H11C1CCCCC1Cc2ccc(F)cc2Cc3ccc(F)cc3</chem>	6%
<chem>C2H5C1CCCCC1Cc2ccc(F)cc2Cc3ccc(F)cc3</chem>	5%
<chem>C3H7C1CCCCC1Cc2ccc(F)cc2Cc3ccc(F)cc3</chem>	6%
<chem>C3H7C1CCCCC1Cc2ccc(F)cc2Cc3ccc(C)cc3</chem>	8%
<chem>C3H7C1CCCCC1Cc2ccc(F)cc2Cc3ccc(O)cc3</chem>	5%
<chem>C3H7C1CCCCC1Cc2ccc(F)cc2Cc3ccc(C3)cc3</chem>	4%

液晶組成物(L D)

<chem>C7H15C1CCCCC1Cc2cc(F)c(F)cc2</chem>	5%
<chem>C3H7C1CCCCC1Cc2cc(F)c(F)cc2Cc3ccccc3</chem>	12%
<chem>C4H9C1CCCCC1Cc2cc(F)c(F)cc2Cc3ccccc3</chem>	10%
<chem>C3H7C1CCCCC1Cc2cc(F)c(F)cc2Cc3ccccc3</chem>	10%
<chem>C4H9C1CCCCC1Cc2cc(F)c(F)cc2Cc3ccccc3</chem>	5%
<chem>C3H7C1CCCCC1Cc2cc(F)c(F)cc2Cc3ccccc3</chem>	10%
<chem>C3H7C1CCCCC1Cc2cc(F)c(F)cc2CC(=O)c3ccccc3</chem>	10%
<chem>C4H9C1CCCCC1Cc2cc(F)c(F)cc2CC(=O)c3ccccc3</chem>	3%
<chem>C5H11C1CCCCC1Cc2cc(F)c(F)cc2CC(=O)c3ccccc3</chem>	3%
<chem>C2H5C1CCCCC1Cc2cc(F)c(F)cc2CC(=O)c3ccccc3</chem>	3%
<chem>C3H7C1CCCCC1Cc2cc(F)c(F)cc2CC(=O)c3ccccc3</chem>	5%
<chem>C5H11C1CCCCC1Cc2cc(F)c(F)cc2CC(=O)c3ccccc3</chem>	3%
<chem>C3H7C1CCCCC1COC2COCC2Cc2cc(F)c(F)cc2</chem>	15%
<chem>C3H7C1CCCCC1Cc2cc(F)c(F)cc2Cc3ccccc3</chem>	6%

液晶組成物(L E)

<chem>C5H11-C1CCC(C1)-C2=CC=C(Cl)C=C2</chem>	12%
<chem>C3H7-C1CCC(C1)-C2=CC=C(C3H9)C=C2</chem>	7%
<chem>C3H7-C1CCC(C1)-C2=CC=C(OCC2H5)C=C2</chem>	20%
<chem>C3H7-C1CCC(C1)-C2=C(C(F)(F)c3ccccc3)C(F)=C2</chem>	8%
<chem>C3H7-C1CCC(C1)-C2=C(F)C(F)=C3C(F)=C(F)C3=C2</chem>	8%
<chem>C3H7-C1CCC(C1)-C2=C(F)C(F)=C3C(F)=C(F)C3=C2</chem>	6%
<chem>C2H5-C1CCC(C1)-C2=CC(F)=C(F)C(F)=C2</chem>	5%
<chem>C3H7-C1CCC(C1)-C2=CC(F)=C(F)C(F)=C2</chem>	5%
<chem>C5H11-C1CCC(C1)-C2=CC(F)=C(F)C(F)=C2</chem>	5%
<chem>C2H5-C1CCC(C1)-C2=C(C(F)(F)c3ccccc3)C(F)=C2</chem>	2%
<chem>C3H7-C1CCC(C1)-C2=C(C(F)(F)c3ccccc3)C(F)=C2</chem>	1%
<chem>C5H11-C1CCC(C1)-C2=C(C(F)(F)c3ccccc3)C(F)=C2</chem>	2%
<chem>C3H7-C1CCC(C1)-C2=CC(F)=C3C(F)=C(F)C3=C2</chem>	4%
<chem>C3H7-C1CCC(C1)-C2=CC(F)=C3OC(F)(F)c4ccccc4C3=C2</chem>	4%
<chem>C5H11-C1CCC(C1)-C2=CC(F)=C3OC(F)(F)c4ccccc4C3=C2</chem>	4%
<chem>C3H7-C1CCC(C1)-C2=CC(F)=C3-C(F)(F)C(F)=C3</chem>	3%
<chem>C3H7-C1CCC(C1)-C2=CC(F)=C3-OCH3=C3</chem>	4%

実施例 10

実施例 2 と同様のポリアミド酸を用い、STN用として用いられる液晶組成物を (LF) から (LK) まで変えた以外は実施例 2 に準じて液晶セルを作成したところ、良好な液晶配向を確認した。ここで用いた液晶組成物 (LF) から (LK) のそれぞれの組成を以下に示す。

液晶組成物(L F)

<chem>C3H7COc1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(C#N)cc2</chem>	10%
<chem>C4H9COc1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(C#N)cc2</chem>	10%
<chem>C2H5OC(=O)c1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(C#N)cc2</chem>	12%
<chem>C3H7OC(=O)c1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(C#N)cc2</chem>	4%
<chem>C3H7C1=NN=C1c2ccc(F)cc(F)c2</chem>	6%
<chem>C3H7OC(=O)c1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(OCC4H9)cc2</chem>	8%
<chem>C4H9OC(=O)c1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(OCC2H5)cc2</chem>	6%
<chem>C5H11OC(=O)c1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(OCH3)cc2</chem>	6%
<chem>C3H7OC(=O)c1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(OCC2H5)cc2</chem>	5%
<chem>C5H11OC(=O)c1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(OCC2H5)cc2</chem>	4%
<chem>C5H11OC(=O)c1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(C5H11)cc2</chem>	5%
<chem>C4H9OC(=O)c1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(C5H11)cc2</chem>	5%
<chem>CH3OC(=O)c1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(CC)cc2</chem>	4%
<chem>C3H7OC(=O)c1ccc(cc1)c2ccc(cc2)CC</chem>	6%
<chem>C3H7OC(=O)c1ccc(cc1)c2ccc(cc2)OC(=O)c3ccc(cc3)CN</chem>	3%
<chem>C3H7OC(=O)c1ccc(cc1)c2ccc(cc2)OC(=O)c3ccc(cc3)CN</chem>	3%
<chem>C5H11OC(=O)c1ccc(cc1)c2ccc(cc2)OC(=O)c3ccc(cc3)CN</chem>	3%

液晶組成物(LG)

<chem>C2H5OCH2-c1ccc(C(=O)c2ccc(F)cc2)cc1C#N</chem>	5%
<chem>C3H7OCH2-c1ccc(C(=O)c2ccc(F)cc2)cc1C#N</chem>	12%
<chem>C5H11OCH2-c1ccc(C(=O)c2ccc(F)cc2)cc1C#N</chem>	4%
<chem>CH3CH=CHC2H4-c1ccc(C(=O)c2ccc(F)cc2)cc1C#N</chem>	16%
<chem>C3H7-c1ccc(cc1OC2H5)C3H7</chem>	10%
<chem>C3H7-c1ccc(cc1C4H9)C3H7</chem>	3%
<chem>C3H7-c1ccc(cc1Cc2ccc(F)cc2)C3H7</chem>	3%
<chem>C3H7-c1ccc(cc1Cc2ccc(C)cc2)C3H7</chem>	8%
<chem>C3H7-c1ccc(cc1OC)C3H7</chem>	4%
<chem>C3H7-c1ccc(cc1C(=O)c2ccc(F)cc2)C3H7</chem>	4%
<chem>C3H7-c1ccc(cc1C(=O)c2ccc(F)cc2)C3H7</chem>	7%
<chem>C5H11-c1ccc(cc1C(=O)c2ccc(F)cc2)C3H7</chem>	7%
<chem>C3H7-C2H4-c1ccc(cc1C=C(c2ccc(C)cc2)C2H5)C3H7</chem>	4%
<chem>C3H7-C2H4-c1ccc(cc1C=C(c2ccc(C3H7)cc2)C3H7)C3H7</chem>	4%
<chem>C3H7-C2H4-c1ccc(cc1C=C(c2ccc(C)cc2)C4H9)C3H7</chem>	4%
<chem>C3H7-C2H4-c1ccc(cc1C=C(c2ccc(C)cc2)C2H5)C3H7</chem>	5%

液晶組成物(L H)

<chem>CH2=CHC2H4-C1CCCC(C=C1)-C2=CC=CC(C#N)=C2</chem>	12%
<chem>CH3CH=CHC2H4-C1CCCC(C=C1)-C2=CC=CC(C#N)=C2</chem>	12%
<chem>C3H7-C1CCCC(C=C1)-C2=CC=CC(C#N)=C2</chem>	24%
<chem>C3H7-C1CCCC(C=C1)-C2=CC(F)=CC(C#N)=C2</chem>	5%
<chem>C2H5-C6=CC=C7C(C#N)=CC=C7C=C6</chem>	2%
<chem>C3H7-C1CCCC(C=C1)-C2=CC(C#N)C(C)=C2</chem>	8%
<chem>C3H7-C1CCCC(C=C1)-C2=CC(C(F)(F)C)=C2</chem>	6%
<chem>C3H7-C1CCCC(C=C1)-C2=CC=CC(C#N)=C2</chem>	9%
<chem>C3H7-C1CCCC(C=C1)-C2=CC(F)=CC(C#C)=C2-C2=CC=CC(C#N)=C2</chem>	8%
<chem>C3H7-C1CCCC(C=C1)-C2=CC(C#C)=CC(C=C1)=C2-C2=CC=CC(C#N)=C2</chem>	5%
<chem>C3H7-C1CCCC(C=C1)-C2=CC(C#C)=CC(C=C1)=C2-C2=CC(C#N)C(C)=C2</chem>	5%
<chem>C3H7-C1CCCC(C=C1)-C2=CC(C#C)=CC(C=C1)=C2-C2=CC(C#N)C(C)=C2</chem>	4%

液晶組成物(L1)

<chem>C5H11-c1ccc(C(=O)c2ccc(F)cc2)cc1-C#N</chem>	5%
<chem>CH2=CH-c1ccc(cc1)-c2ccc(C#N)cc2</chem>	11%
<chem>C5H11-c1ncnc2cc(C#N)cc(c2)cc1</chem>	6%
<chem>C4H9-c1ccc(cc1)-c2ccc(C3H7)cc2</chem>	11%
<chem>C3H7-c1ccc(cc1)-c2ccc(C2H4CH=CH2)cc2</chem>	10%
<chem>C5H11-c1ccc(cc1)-c2ccc(CC=CH)cc2</chem>	11%
<chem>CH2=CH-c1ccc(cc1)-c2ccc(CC)cc2</chem>	7%
<chem>CH2=CH-C2H4-c1ccc(cc1)-c2ccc(CC)cc2</chem>	15%
<chem>C3H7-c1ccc(cc1)-c2ccc(CC)cc2</chem>	9%
<chem>CH3CH=CHC2H4-c1ccc(cc1)-c2ccc(CC)cc2</chem>	10%
<chem>C3H7-c1ccc(cc1)-C(=O)c2ccc(cc2)C3H7</chem>	5%

液晶組成物(L J)

<chem>CC=CC(C)C2=CC=C(C=C2)OC(=O)c3ccc(F)cc(C#N)c3</chem>	6%
<chem>C3H7-C1CCCCC1-c2ccc(C#N)cc2</chem>	18%
<chem>C2H5-C1=CC=CC=C1-C2-C3=CC=CC=C3</chem>	10%
<chem>C5H11-C1=CC=CC=C1-C2=CC=CC=C2</chem>	30%
<chem>CF2=CH-C1=CC=CC=C1-C2=CC=CC=C2-C3=CC=CC=C3</chem>	8%
<chem>CF2=CHC2H4-C1=CC=CC=C1-C2=CC=CC=C2-C3=CC=CC=C3</chem>	11%
<chem>C3H7-C1=CC=CC=C1-C2=CC=CC=C2-C3=CC=CC=C3-C4=CC=CC=C4</chem>	5%
<chem>C3H7-C1=CC=CC=C1-C2=CC=CC=C2-C3=CC=CC=C3-C4=CC=CC=C4-C5=CC=CC=C5</chem>	4%
<chem>C3H7-C1=CC=CC=C1-C2=CC=CC=C2-C3=CC=CC=C3-C4=CC=CC=C4-C5=CC=CC=C5-C6=CC=CC=C6</chem>	4%
<chem>C3H7-C1=CC=CC=C1-C2=CC=CC=C2-C3=CC=CC=C3-C4=CC=CC=C4-CH3</chem>	4%

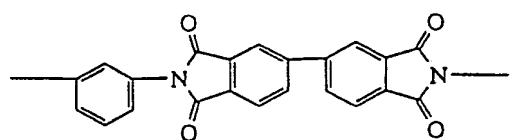
液晶組成物 (L K)

<chem>C3H7-C1CCCCC1-c2ccc(C#N)cc2</chem>	18%
<chem>C7H15-C1CCCCC1-c2ccc(C#N)cc2</chem>	3%
<chem>CH3OCH2-C1CCCCC1-c2ccc(C#N)cc2</chem>	10%
<chem>C3H7-C1CCCCC1-c2ccc(F)cc(C#N)c2</chem>	10%
<chem>C2H5-C1=CN=CN=C1-c2ccc(C#N)cc2</chem>	2%
<chem>C3H7-C1=CN=CN=C1-c2ccc(C#N)cc2</chem>	2%
<chem>C4H9-C1=CN=CN=C1-c2ccc(C#N)cc2</chem>	2%
<chem>CH3OCH2-C1CCCCC1-c2ccc(C#N)cc2C3H7</chem>	7%
<chem>C2H5-C6=CC(=O)c7ccc(O)cc7</chem>	7%
<chem>C3H7-C1CCCCC1-c2ccc(C#)cc3ccc(C)cc3</chem>	7%
<chem>C3H7-C1CCCCC1-c2ccc(F)cc2</chem>	4%
<chem>C3H7-C1CCCCC1-c2ccc(O)cc2</chem>	4%
<chem>C3H7-C1CCCCC1-c2ccc(C3H7)cc2</chem>	8%
<chem>C3H7-C1CCCCC1-C2=CC=CC=C2-C3H5</chem>	3%
<chem>C3H7-C1CCCCC1-C2=CC=CC=C2-C3H7</chem>	3%
<chem>C2H5-C1=CN=CN=C1-c2ccc(C3H7)cc2</chem>	4%
<chem>C3H7-C1=CN=CN=C1-c2ccc(C3H7)cc2</chem>	3%
<chem>C3H7-C1=CN=CN=C1-c2ccc(C2H5)cc2</chem>	3%

比較例 1

ポリイミドを下記の構造単位からなるものに変更した以外は、実施例 2 と同様に行なったところ、液晶の配向は全く見られなかった。

5

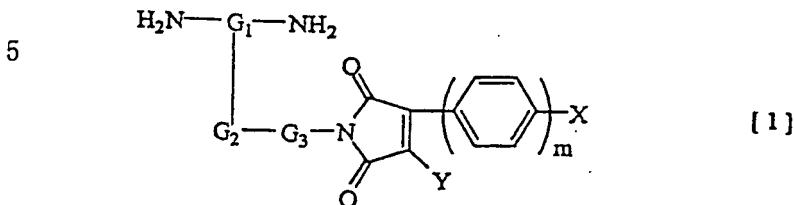


産業上の利用可能性

10 本発明により得られた α 、 β 置換マレイミド残基を側鎖に有するポリアミド酸から得られたポリイミドは、偏光紫外線に対して高感度であり、その照射により速やかに側鎖が光反応する。かつ光反応後の膜は熱安定性、形状保持力に優れており、良好な液晶配向性を示す光配向膜として特に有用である。

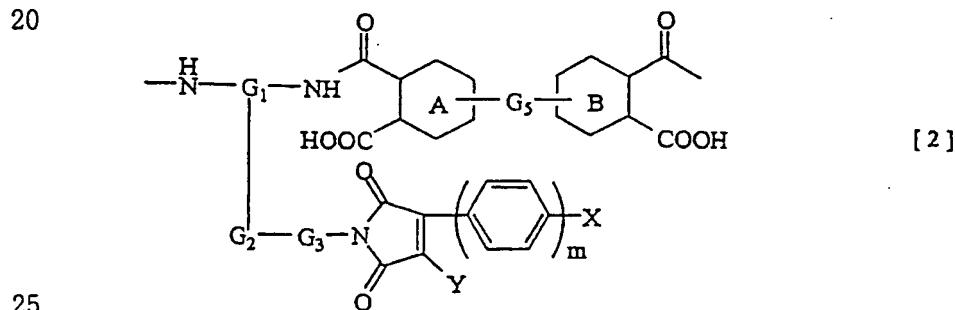
請求の範囲

1. 下記一般式〔1〕で示されるジアミノ化合物。



(但し、一般式〔1〕においてG₁は炭素数2～20の3価の有機基、G₂は独立に単結合、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-O-、-S-、-CO-を示し、G₃は単結合または炭素数1～20のアルキレン基を示し、XおよびYはそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基または炭素数1～12のアルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基若しくはハロアルコキシ基、または炭素数3～8のシクロアルキル基、または炭素数9～14のトランス-4-アルキルシクロヘキシル基を示し、mは0～3の整数を表す。)

2. 下記一般式〔2〕で示される構造単位からなり、N-メチル-2-ピロリドン中、濃度0.5g/dl、温度30±0.01°Cで測定された対数粘度数が0.1～5.0dl/gであるポリアミド酸。

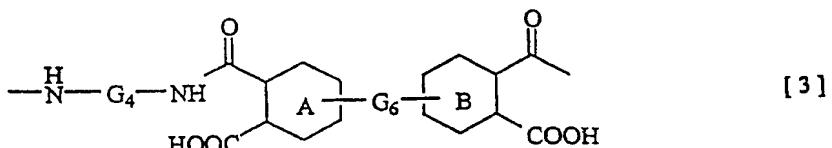


(但し、一般式〔2〕においてG₁、G₂、G₃、XおよびYは前述と同様、G₅は独立に、単結合、-CH₂-、-O-、-CO-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-結合である。各環AおよびBはそれぞれ独立にベンゼン環

またはシクロヘキサン環を示す。)

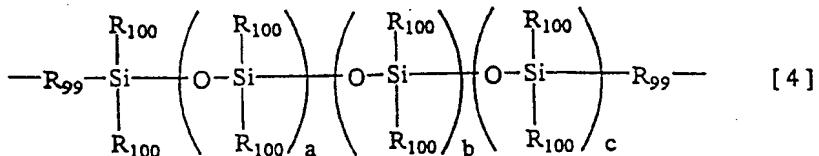
3. 前記一般式〔2〕で示される構造単位、および一般式〔3〕で示される構造単位からなり、N-メチル-2-ピロリドン中、濃度0.5 g/dl、温度30±0.01°Cで測定された対数粘度数が0.1~5.0 dl/gであるポリアミド酸。

5



10 (但し、一般式〔3〕においてG₆は独立に、単結合、-CH₂-、-O-、-CO-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-結合であり、環AおよびBはそれぞれ独立にベンゼン環またはシクロヘキサン環を示し、G₄は炭素数2~36の2価の有機基、または一般式〔4〕

15



で表されるポリシロキサン基であり、一般式〔4〕において、R₉₉は炭素数1~6のアルキレン基若しくはフェニレン基であり、R₁₀₀は独立に同一若しくは異なる炭素数1~3のアルキル基若しくはフェニル基であり、a、b、cは0又は正数であり、1≤a+b+c≤100の値を取る)。

20 4. 請求項2若しくは3に記載されたポリアミド酸をイミド化した後、偏光紫外線を照射することにより得られるポリイミド。

5. 請求項4に記載のポリイミドからなる薄膜を用いた液晶表示素子用配向膜。

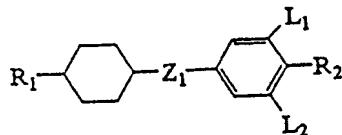
25 6. 請求項2若しくは3に記載のポリアミド酸をイミド化した後、偏光紫外線を照射し、ポリイミド側鎖の一部を光反応させることで得られる液晶表示素子用配向膜。

7. 請求項4乃至6に記載の液晶表示素子用配向膜を備えることを特徴とする液

晶表示素子。

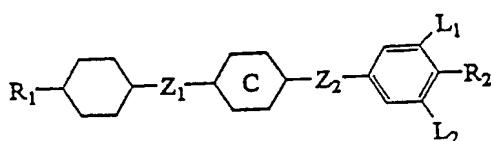
8. 請求項 7 に記載の液晶表示素子において、液晶組成物が一般式 [5]、[6] および [7] からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも 1 種含有することを特徴とする液晶表示素子。

5

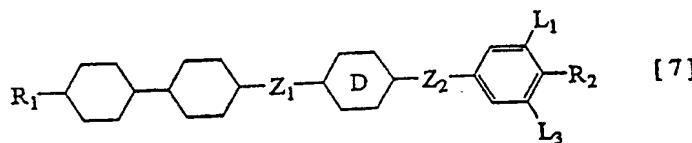


[5]

10



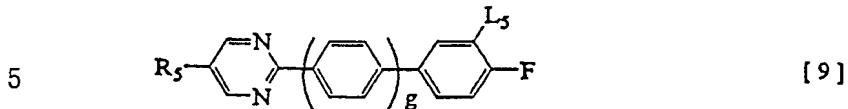
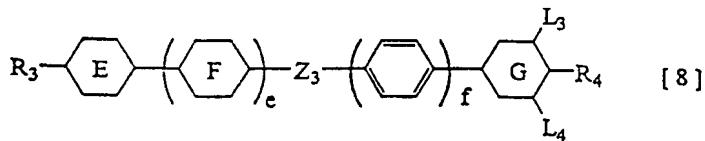
[6]



[7]

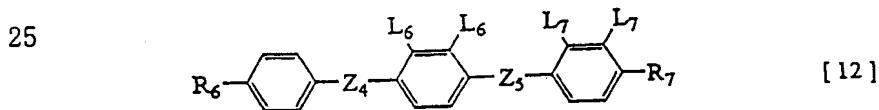
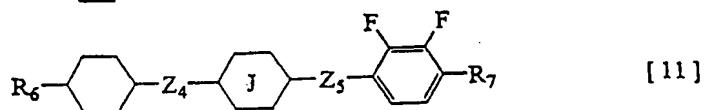
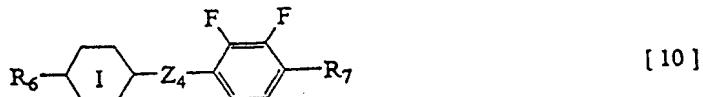
(式中、 R_1 は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置換されていてもよく、また、この基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されてもよく； R_2 はフッ素原子、塩素原子、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_2CF_2H$ または $-OCF_2CFHCFC_3$ を示し； L_1 および L_2 はそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子を示し； Z_1 および Z_2 はそれぞれ独立して 1, 2-エチレン、1, 4-ブチレン、 $-COO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH=CH-$ または単結合を示し；環 C はトランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイルまたは水素原子がフッ素原子に置換されていてもよい 1, 4-フェニレンを示し；環 D はトランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは水素原子がフッ素原子に置換されていてもよい 1, 4-フェニレンを示す。)

9. 請求項 7 に記載の液晶表示素子において、液晶組成物が一般式 [8] および [9] からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも 1 種含有することを特徴とする液晶表示素子。



(式中、R₃およびR₅はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は—O—または—CH=CH—で置換されていてもよく、また、この基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されてもよく；R₄は—CN基または—C≡C-CNを示し；環Eはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイールまたはピリミジン-2, 5-ジイルを示し；環Fはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、水素原子がフッ素原子に置換されていてもよい1, 4-フェニレン、またはピリミジン-2, 5-ジイルを示し；環Gはトランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンを示し；Z₃は1, 2-エチレン、—COO—または単結合を示し；L₃、L₄およびL₅はそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子を示し；e、fおよびgはそれぞれ独立して0または1を示す。)

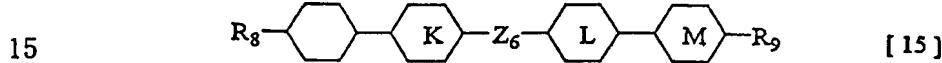
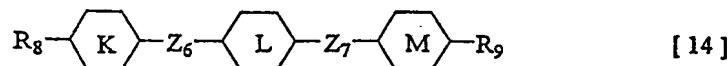
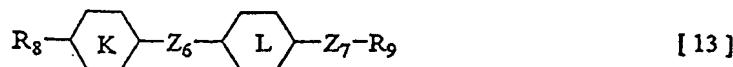
10. 請求項7に記載の液晶表示素子において、液晶組成物が一般式[10]、[11]および[12]からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶表示素子。



(式中、R₆およびR₇はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は—O—または—CH=CH—で置換

されていてもよく、また、この基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されてもよく；環Iおよび環Jはそれぞれ独立して、トランスー1，4-シクロヘキシレンまたは1，4-フェニレンを示し；L₆およびL₇はそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子を示すが同時に水素原子を示すことではなく；Z₄およびZ₅は5 それぞれ独立して1，2-エチレン、-COO-または単結合を示す。)

11. 請求項7に記載の液晶表示素子において、液晶組成物が前記一般式〔5〕、〔6〕および〔7〕からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第二成分として、一般式〔13〕、〔14〕および〔15〕からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶表示10 素子。



(式中、R₈およびR₉はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は-〇-または-CH=CH-で置換されていてもよく、また、この基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されてもよく；環K、環Lおよび環Mはそれぞれ独立して、トランスー1，4-シクロヘキシレン、ピリミジン2，5-ジイルまたは水素原子がフッ素原子に置換されてもよい1，4-フェニレンを示し；Z₆およびZ₇はそれぞれ独立して1，2-エチレン、-C≡C-、-COO-、-CH=CH-または単結合を示す。)

12. 請求項7に記載の液晶表示素子において、液晶組成物が前記一般式〔8〕および〔9〕からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第二成分として、前記一般式〔13〕、〔14〕および〔15〕からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶表示素子。

13. 請求項 7 に記載の液晶表示素子において、液晶組成物が前記一般式〔10〕、〔11〕および〔12〕からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも 1 種含有し、第二成分として、前記一般式〔13〕、〔14〕および〔15〕からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも 1 種含有することを特徴とする
5 液晶表示素子。

14. 請求項 7 に記載の液晶表示素子において、液晶組成物が前記一般式〔5〕、〔6〕および〔7〕からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも 1 種含有し、第二成分として、前記一般式〔8〕および〔9〕からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも 1 種含有し、第三成分として、前記一般式〔13〕、
10 〔14〕および〔15〕からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも 1 種含有することを特徴とする液晶表示素子。

15. 請求項 8～14 に記載の液晶表示素子において、液晶組成物に、さらに 1 種以上の光学活性化合物を含有することを特徴とする液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03948

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C07D207/444, G02F1/1337, C08G73/06, C08G73/10, C09K19/34,
C09K19/42 // C07D319/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C07D207/444, G02F1/1337, C08G73/06, C08G73/10, C09K19/34,
C09K19/42, C07D319/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
REGISTRY (STN), CA (STN), CAOLD (STN), CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO, 97/23243, A1 (BRISTOL-MYERS SQUIBB COMPANY), 3 July, 1997 (03. 07. 97), Refer to example 9-12, 24-26, 35-37, 47, 59, 67 & EP, 871490, A1	1 2-15
X A	Leanza, W. J. et al., "Acidic derivatives of homocysteine thio lactone: utility as anionic linkers", Bioconjugate Chem., Vol. 3, No. 6, p.514-18 (1992)	1 2-15
PX PA	US, 5824805, A (Dalton King), 20 October, 1998 (20. 10. 98) (Family: none)	1 2-15

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 13 October, 1999 (13. 10. 99)	Date of mailing of the international search report 26 October, 1999 (26. 10. 99)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/03948

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1° C07D 207/444, G02F 1/1337, C08G 73/06, C08G 73/10,
C09K 19/34, C09K 19/42 // C07D 319/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1° C07D 207/444, G02F 1/1337, C08G 73/06, C08G 73/10,
C09K 19/34, C09K 19/42, C07D 319/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

REGISTRY (STN), CA (STN), CAOLD (STN), CAPLUS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	WO, 97/23243, A1 (BRISTOL-MYERS SQUIBB COMPANY) 3.7月.1997(03.07.97) example 9-12, 24-26, 35-37, 47, 59, 67参照 &EP, 871490, A1	1 2-15
X A	Leanza, W. J. et al., "Acidic derivatives of homocysteine thio lactone: utility as anionic linkers", Bioconjugate Chem., Vol. 3, No. 6, p. 514-18 (1992)	1 2-15
PX PA	US, 5824805, A (Dalton King) 20.10月.1998(20.10.98) (ファミリーなし)	1 2-15

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 13. 10. 99	国際調査報告の発送日 26.10.99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 中木 亜希 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3492 4 P 9638